

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

PAOLA DE CÁSSIA FRANCO VISIOLI

**Solubilidade e propriedades físicas de misturas ternárias compostas por óleo de
soja, etanol e álcoois superiores**

Pirassununga

2023

PAOLA DE CÁSSIA FRANCO VISIOLI

Solubilidade e propriedades físicas de misturas ternárias compostas por óleo de soja, etanol e álcoois superiores

VERSÃO CORRIGIDA

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos.

Área de Concentração: Ciências da Engenharia de Alimentos

Orientadora: Profa. Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues

Coorientadora: Dra. Maria Carolina Capellini

Pirassununga

2023

Ficha catalográfica elaborada pelo
Serviço de Biblioteca e Informação, FZEA/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

V831s Visioli, Paola de Cássia Franco
Solubilidade e propriedades físicas de misturas ternárias compostas por óleo de soja, etanol e álcoois superiores / Paola de Cássia Franco Visioli ; orientadora Christianne Elisabete da Costa Rodrigues ; coorientadora Maria Carolina Capellini. -- Pirassununga, 2023.
168 f.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos) -- Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo.

1. Óleos vegetais. 2. n-Butanol. 3. Álcool isoamílico. 4. Curvas binodais. 5. Viscosidade. I. Rodrigues, Christianne Elisabete da Costa, orient. II. Capellini, Maria Carolina, coorient. III. Título.

*“Mestre não é quem sempre ensina,
mas quem de repente aprende.”*

Guimarães Rosa

*Dedico esse trabalho aos meus pais, Rita e Wagner,
que me ensinaram valores e princípios para a vida.*

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus e a Santa Rita por iluminar meu caminho e guiar meus passos, me permitindo concluir mais essa etapa, ao lado da minha família.

Agradeço aos meus pais Rita e Wagner, por me apoiarem e me incentivarem a seguir meus sonhos. Sem eles nada disso seria possível, minha eterna gratidão por todo esforço que fizeram para garantir que eu chegasse até aqui.

Agradeço ao Fábio por todo apoio, paciência e companheirismo. As minhas avós, Jandyra, Rosa e Neide e aos meus avôs Antônio, Nelson e Celso e aos meus tios e tias por toda torcida e amor.

Agradeço imensamente a minha orientadora Christianne Elisabete da Costa Rodrigues, por seu carinho, paciência e dedicação, por acreditar e depositar sua confiança em mim e em meu trabalho. Sem sua orientação, seu apoio e sua amizade durante todos esses anos nada disso seria possível.

Agradeço a minha coorientadora Maria Carolina Capellini por todo conhecimento passado, por toda paciência, orientação e amizade. Por estar sempre ao meu lado me ajudando a superar cada obstáculo.

Agradeço à Keila por todo carinho, amizade, pelos ensinamentos e por cuidar de mim. Obrigada por tonar nossos dias no laboratório mais alegres, floridos e com certeza mais doces.

A toda equipe do LES, em especial minhas amigas, Ingrid, Paloma e Rafa por estarem do meu lado nos momentos mais difíceis dessa jornada, me apoiando e aconselhando após cada desabafo.

As minhas amigas Thaís, Rafa, Camila, Jaque, Mari e Gabi, sem vocês esse caminho teria sido muito mais difícil.

Agradeço à toda comunidade da FZEA/USP, professores, funcionários e alunos que, de alguma forma, auxiliaram na realização deste trabalho.

Agradeço a participação dos membros componentes da banca examinadora pelas valiosas contribuições.

Agradeço a FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - 2014/21252-0 e 2018/12713-5), a FEALQ (Fundação de Estudos Agrários Luiz de Queiroz – 90360) e a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Código de Financiamento 001) pela concessão do financiamento durante o desenvolvimento deste trabalho.

VISIOLI, P. C. F. **Solubilidade e propriedades físicas de misturas ternárias compostas por óleo de soja, etanol e álcoois superiores.** 2023. 168 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2023.

RESUMO

Misturas de óleo de soja e etanol são de interesse para diversos segmentos, tais como, adição da mistura em diesel, produção de biodiesel etílico de óleo de soja e extração de óleos vegetais com solvente renovável em substituição a hexana, solvente derivado do petróleo utilizado industrialmente. No entanto, a solubilidade entre os componentes desta mistura é limitada, o que pode dificultar as potenciais aplicações. Sendo assim, a utilização de cossolventes junto ao etanol pode favorecer a solubilidade do óleo de soja, viabilizando a utilização dessa mistura para ambos os segmentos mencionados. Diante disso, a presente dissertação de mestrado teve como objetivo avaliar a solubilidade de misturas compostas por óleo de soja e etanol absoluto com adição de cossolventes, n-butanol e álcool isoamílico, álcoois superiores presentes no óleo fúsel, um coproduto da produção de etanol. Para isso, realizou-se um estudo da solubilidade entre os componentes dos sistemas através da metodologia de Hansen. Em adição, a região de separação de fases de sistemas ternários compostos por óleo de soja + etanol absoluto + cossolvente (n-butanol ou álcool isoamílico) foi delimitada através da determinação de curvas binodais utilizando o método de Ponto de Névoa, nas temperaturas de 25, 40 e 55 °C. Além disso, foram determinadas as propriedades físicas das misturas ternárias, dados necessários para proposição de utilização destes insumos renováveis. Densidade (ρ , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) e viscosidade dinâmica (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$) foram determinadas experimentalmente para as misturas binárias (etanol + n-butanol e etanol + álcool isoamílico, nas temperaturas de 20 a 70 °C) e ternárias (óleo de soja + etanol + n-butanol e óleo de soja + etanol + álcool isoamílico, a 25, 40 e 55 °C). Realizou-se a descrição matemática dos dados experimentais de ρ e η através de modelos empíricos sendo que, em relação aos solventes mistos, os melhores resultados foram obtidos pelas Regra de Mistura Simples e pelo modelo de Grunberg-Nissan, com desvios relativos médios de 0 a 0,31 % para ρ e de 0,21 a 5 % para η , respectivamente. O modelo que melhor descreveu o comportamento de ambas as propriedades físicas para os sistemas ternários foi o de Jouyban-Acree, o qual apresentou desvios de 0,02 a 4,51 % para ρ e de 0,85 a 7,14 % para η . Em relação as

curvas de solubilidade, foi possível observar que ambos os cossolventes propostos apresentaram desempenho similar na faixa de temperatura avaliada, possibilitando a redução da região de imiscibilidade.

Palavras-chave: Óleos vegetais. n-Butanol. Álcool isoamílico. Curva binodal. Viscosidade.

VISIOLI, P. C. F. **Solubility and physical properties of ternary mixtures composed of soybean oil, ethanol, and higher alcohols.** 2023. 168 f. M. Sc. Dissertation – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2023.

ABSTRACT

Mixtures of soybean oil and ethanol are of interest to several segments, such as the addition of the mix in diesel, the production of ethylic biodiesel from soybean oil, and the extraction of vegetable oils with renewable solvent in place of hexane, the solvent derived from petroleum that is industrially used. However, the solubility between the components of this mixture is limited, which may hinder the possible applications. Therefore, using higher alcohols as ethanol cosolvents may favor soybean oil's solubility, enabling this mixture for both segments. Thus, this master's dissertation aimed to evaluate the solubility of mixtures composed of soybean oil and absolute ethanol with the addition of cosolvents, n-butanol, and isoamyl alcohol, higher alcohols present in fusel oil, a coproduct of the production of ethanol. For this, a study of the solubility between the components of the systems was carried out using the Hansen methodology. In addition, the Cloud Point method was used to determine the phase separation regions of the ternary systems composed of soybean oil + absolute ethanol + cosolvent (n-butanol or isoamyl alcohol) at temperatures of 25, 40, and 55 °C. The physical properties of the ternary mixtures were also determined, necessary to propose using these renewable materials. Density (ρ , kg m⁻³) and dynamic viscosity (η , MPa·s) were experimentally determined for the binary mixtures (ethanol + n-butanol and ethanol + isoamyl alcohol at temperatures of 20 to 70 °C), and ternary systems (soybean oil + ethanol + n-butanol and soybean oil + ethanol + isoamyl alcohol, at 25, 40 and 55 °C). The mathematical description of the ρ and η experimental data was carried out through empirical models. Regarding the mixed solvents, the best results were obtained by the Simple Mixing Rule and the Grunberg-Nissan model, with mean relative deviations of 0 to 0.31% for ρ and from 0.21 to 5% for η , respectively. The model best described the behavior of both physical properties of the ternary systems was the Jouyban-Acree model, which showed deviations of 0.02 to 4.51% for ρ and 0.85 to 7.14% for η . Regarding the solubility curves,

it was possible to observe that both proposed cosolvents presented a similar performance in the evaluated temperature range, allowing the reduction of the immiscibility region.

Keywords: Vegetable oils. n-Butanol. Isoamyl alcohol. Binodal curve. Viscosity.

Lista de Figuras

Figura 1. Plantação de soja (<i>Glycine max</i> L. da família Leguminosae).....	23
Figura 2. Grãos de soja.....	23
Figura 3. Produção nacional de sementes oleaginosas na safra 2021/22.....	25
Figura 4. Mapa de produção de soja no território brasileiro (milhões de toneladas).....	26
Figura 5. Processamento para obtenção de óleo de soja bruto e do sólido desengordurado.....	30
Figura 6. Principais regiões produtoras de cana-de-açúcar e a localização das unidades sucroalcooleiras no país.....	35
Figura 7. Ilustração de uma reação de transesterificação etílica.....	37
Figura 8. Evolução da capacidade de produção e consumo de biodiesel.....	40
Figura 9. Produção regional de biodiesel no Brasil no ano de 2021.....	40
Figura 10 Matérias-primas para produção de biodiesel no país.....	41
Figura 11. Relação entre importantes segmentos da indústria brasileira.....	43
Figura 12. Diagrama de equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de soja, etanol absoluto e n-butanol.....	48
Figura 13. Espaço tridimensional de Hansen.....	60
Figura 14. Obtenção de pontos da curva binodal para fase solvente (a, b, c) e fase diluente (d, e, f).....	74
Figura 15. Comportamento da densidade (ρ , kg.m ⁻³) dos solventes mistos, na faixa de temperatura de 20 a 70 °C.....	85
Figura 16. Comportamento da viscosidade dinâmica (η , mPa.s) dos solventes mistos, na faixa de temperatura de 20 a 70 °C.....	86
Figura 17. Relação entre o logaritmo natural da viscosidade dinâmica ($\ln \eta$) em função do inverso da temperatura absoluta (T^{-1}) para as misturas binárias compostas por (a) etanol + n-butanol e (b) etanol + álcool isoamílico.....	87
Figura 18. Valores de energia de ativação (E_a , kJ.mol ⁻¹) em função dos teores de cossolventes adicionados ao: (■) n-butanol e (■) álcool isoamílico.....	89
Figura 19. Curvas binodais para os sistemas ternários nas temperaturas de (a) 25,0 °C; (b) 40,0 °C; (c) 55,0 (\pm 0,1) °C. (□) Dados experimentais para o sistema óleo de soja + etanol + n-butanol; (■) dados experimentais para o sistema óleo de soja + etanol + álcool isoamílico; (▲) Dagostin et al. (2015b, 2018); (▼) Follegatti-Romero et al. (2014); (●) Jin et al. (2019), nas temperaturas de (a) 20, (b) 40 e (c) 60 °C.	100
Figura 20. Influência da fração mássica de n-butanol presente no solvente misto no comportamento da distância soluto-solvente (R_a).....	105
Figura 21. Influência da fração mássica de álcool isoamílico presente no solvente misto no comportamento da distância soluto-solvente (R_a).....	106
Figura 22. Identificação dos grupos constituintes da molécula de álcool amílico ativo.....	109
Figura 23. Parâmetros de solubilidade de dispersão de Hansen em função do comprimento da cadeia carbônica.....	118
Figura 24. Parâmetros de solubilidade polar de Hansen em função do comprimento da cadeia carbônica.....	118

Figura 25. Parâmetros de solubilidade de ligação de hidrogênio de Hansen em função do comprimento da cadeia carbônica.....	119
Figura 26. Parâmetros de solubilidade total de Hansen em função do comprimento da cadeia carbônica.....	119
Figura 27. Distância soluto-solvente (Ra) em função da fração mássica de óleo fúsel adicionada ao etanol.....	123
Figura 28. Efeito da temperatura e da adição de cossolvente nas propriedades físicas das misturas binárias compostas por: (a) etanol + n-butanol. Dados experimentais: (■) densidade (ρ , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$); (●) viscosidade dinâmica (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$). Dados calculados: ρ , Regra de Mistura Simples (Equação 69), em fração mássica; η , Grunberg-Nissan (Equação 75), em fração mássica. Temperaturas: 25 °C —; 30 °C —; 40 °C —; 50 °C —; 60 °C —; 70 °C —.....	125
Figura 29. Efeito da temperatura e da adição de cossolvente nas propriedades físicas das misturas binárias compostas por: (a) etanol + álcool isoamílico. Dados experimentais: (■) densidade (ρ , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$); (●) viscosidade dinâmica (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$). Dados calculados: ρ , Regra de Mistura Simples (Equação 69), em fração mássica; η , Grunberg-Nissan (Equação 75), em fração mássica. Temperaturas: 25 °C —; 30 °C —; 40 °C —; 50 °C —; 60 °C —; 70 °C —.....	126
Figura 30. Efeito da temperatura e da adição de cossolvente no volume molar em excesso (V^E , $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) (Equação 70), das misturas binárias compostas por: etanol + n-butanol; Temperaturas: 20 °C —; 30 °C —; 40 °C —; 50 °C —; 60 °C —; 70 °C —.....	127
Figura 31. Efeito da temperatura e da adição de cossolvente no volume molar em excesso (V^E , $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) (Equação 70), das misturas binárias compostas por: etanol + álcool isoamílico; Temperaturas: 20 °C —; 30 °C —; 40 °C —; 50 °C —; 60 °C —; 70 °C —.....	128
Figura 32. Desvio relativo médio (%) entre dados experimentais de viscosidade dinâmica e calculados pelo modelo de Grunberg-Nissan para as misturas binárias. (a) Etanol + n-butanol; (b) etanol + álcool isoamílico, nas temperaturas de 20, 30, 40, 50, 60 e 70 °C.....	129
Figura 33. Propriedades físicas da fase solvente (FS) para o sistema composto por óleo de soja + etanol + n-butanol, em função do teor do cossolvente nas temperaturas de (a) 25,0; (b) 40,0 e (c) 55,0 °C. Dados experimentais: □, densidade (ρ , em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$); ○, viscosidade dinâmica (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$). Dados calculados em fração mássica: ---- Regra de Mistura Simples para FS; modelo de Grunberg-Nissan para FS; — modelo de Jouyban-Acree para FS.....	138
Figura 34. Propriedades físicas da fase oleosa (FO) para o sistema composto por óleo de soja + etanol + n-butanol, em função do teor do cossolvente no sistema, nas temperaturas de nas temperaturas de (a) 25,0; (b) 40,0 e (c) 55,0 °C. Dados experimentais: ■, densidade (ρ , em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$); ●, viscosidade dinâmica (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$). Dados calculados em fração mássica: ---- Regra de Mistura Simples para FO; modelo de Grunberg-Nissan para FO; — modelo de Jouyban-Acree para FO.....	139
Figura 35. Propriedades físicas da fase solvente (FS) para o sistema composto por óleo de soja + etanol + n-butanol, em função do teor do cossolvente nas temperaturas de (a) 25,0; (b) 40,0 e (c) 55,0 °C. Dados experimentais: □, densidade (ρ , em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$); ○, viscosidade dinâmica (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$). Dados calculados em fração molar: ---- Regra de Mistura Simples para FS; modelo de Grunberg-Nissan para FS; — modelo de Jouyban-Acree para FS.....	140
Figura 36. Propriedades físicas da fase oleosa (FO) para o sistema composto por óleo de soja + etanol + n-butanol, em função do teor do cossolvente no sistema, nas temperaturas	

de nas temperaturas de (a) 25,0; (b) 40,0 e (c) 55,0 °C. Dados experimentais: ■, densidade (ρ , em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$); ●, viscosidade dinâmica (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$). Dados calculados em fração molar: ---- Regra de Mistura Simples para FO; modelo de Grunberg-Nissan para FO; — modelo de Jouyban-Acree para FO.....141

Figura 37. Propriedades físicas da fase solvente (FS) para o sistema composto por óleo de soja + etanol + álcool isoamílico, em função do teor do cossolvente nas temperaturas de (a) 25,0; (b) 40,0 e (c) 55,0 °C. Dados experimentais: □, densidade (ρ , em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$); ○, viscosidade dinâmica (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$). Dados calculados em fração mássica: ---- Regra de Mistura Simples para FS; modelo de Grunberg-Nissan para FS; — modelo de Jouyban-Acree para FS.....142

Figura 38. Propriedades físicas da fase oleosa (FO) para o sistema composto por óleo de soja + etanol + álcool isoamílico, em função do teor do cossolvente no sistema, nas temperaturas de nas temperaturas de (a) 25,0; (b) 40,0 e (c) 55,0 °C. Dados experimentais: ■, densidade (ρ , em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$); ●, viscosidade dinâmica (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$). Dados calculados em fração mássica: ---- Regra de Mistura Simples para FO; modelo de Grunberg-Nissan para FO; — modelo de Jouyban-Acree para FO.....143

Figura 39. Propriedades físicas da fase solvente (FS) para o sistema composto por óleo de soja + etanol + álcool isoamílico, em função do teor do cossolvente nas temperaturas de (a) 25,0; (b) 40,0 e (c) 55,0 °C. Dados experimentais: □, densidade (ρ , em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$); ○, viscosidade dinâmica (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$). Dados calculados em fração molar: ---- Regra de Mistura Simples para FS; modelo de Grunberg-Nissan para FS; — modelo de Jouyban-Acree para FS.....144

Figura 40. Propriedades físicas da fase oleosa (FO) para o sistema composto por óleo de soja + etanol + álcool isoamílico, em função do teor do cossolvente no sistema, nas temperaturas de nas temperaturas de (a) 25,0; (b) 40,0 e (c) 55,0 °C. Dados experimentais: ■, densidade (ρ , em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$); ●, viscosidade dinâmica (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$). Dados calculados em fração molar: ---- Regra de Mistura Simples para FO; modelo de Grunberg-Nissan para FO; — modelo de Jouyban-Acree para FO.....145

Lista de Tabelas

Tabela 1. Produção mundial de sementes oleaginosas, em milhões de toneladas.....	24
Tabela 2. Maiores produtores mundiais de sementes oleaginosas, em milhões de toneladas.....	25
Tabela 3. Capacidade de processamento, refino e envase, por dia, de óleos vegetais nos estados brasileiros.....	26
Tabela 4. Produção nacional de cana-de-açúcar e seus derivados (em mil toneladas)...	34
Tabela 5. Indicadores que influenciam na escolha de ésteres etílicos para produção de biodiesel ao invés de ésteres metílicos.....	38
Tabela 6. Consumo mundial de biodiesel em milhares de barris de petróleo equivalente/dia.....	39
Tabela 7. Produção mundial de biodiesel em milhares de barris de petróleo equivalente/dia.....	39
Tabela 8. Teores médios de álcoois, ésteres e aldeídos em amostras de óleo fúsel. Concentrações médias ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) de 3 séries de amostras para cada usina testada.....	46
Tabela 9. Informações relevantes sobre os compostos puros utilizados no presente trabalho.....	81
Tabela 10. Composição em ácidos graxos do óleo de soja refinado.....	82
Tabela 11. Provável composição em triacilgliceróis do óleo de soja refinado.....	83
Tabela 12. Densidade (ρ) e viscosidade dinâmica (η) dos álcoois puros (etanol, álcool isoamílico e n-butanol), nas temperaturas de 25, 40 e 55 °C.....	84
Tabela 13. Dados da linearização da equação de Arrhenius (Equação 73) e valores de energia de ativação (E_a , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) obtidos para as misturas binárias de etanol (2) com n-butanol (3) e de etanol (2) com álcool isoamílico (4).....	88
Tabela 14. Composição da curva binodal (em fração mássica), densidade (ρ), viscosidade dinâmica (η), viscosidade cinemática (ν) e volume em excesso (V^E) para sistemas compostos por óleo de soja (1) + etanol (2) + n-butanol (3), na temperatura de 25,0 ($\pm 0,1$) °C.....	91
Tabela 15. Composição da curva binodal (em fração mássica), densidade (ρ), viscosidade dinâmica (η), viscosidade cinemática (ν) e volume em excesso (V^E) para sistemas compostos por óleo de soja (1) + etanol (2) + n-butanol (3), na temperatura de 40,0 ($\pm 0,1$) °C.....	93
Tabela 16. Composição da curva binodal (em fração mássica), densidade (ρ), viscosidade dinâmica (η), viscosidade cinemática (ν) e volume em excesso (V^E) para sistemas compostos por óleo de soja (1) + etanol (2) + n-butanol (3), na temperatura de 55,0 ($\pm 0,1$) °C.....	94
Tabela 17. Composição da curva binodal (em fração mássica), densidade (ρ), viscosidade dinâmica (η), viscosidade cinemática (ν) e volume em excesso (V^E) para sistemas compostos por óleo de soja (1) + etanol (2) + álcool isoamílico (4), na temperatura de 25,0 ($\pm 0,1$) °C.....	95
Tabela 18. Composição da curva binodal (em fração mássica), densidade (ρ), viscosidade dinâmica (η), viscosidade cinemática (ν) e volume em excesso (V^E) para	

sistemas compostos por óleo de soja (1) + etanol (2) + álcool isoamílico (4), na temperatura de 40,0 ($\pm 0,1$) °C.....	97
Tabela 19. Composição da curva binodal (em fração mássica), densidade (ρ), viscosidade dinâmica (η), viscosidade cinemática (ν) e volume em excesso (V^E) para sistemas compostos por óleo de soja (1) + etanol (2) + álcool isoamílico (4), na temperatura de 55,0 ($\pm 0,1$) °C.....	98
Tabela 20. Parâmetros de Solubilidade de Hansen ($\text{MPa}^{1/2}$) para os compostos de interesse.....	102
Tabela 21. Distância soluto-solvente (R_a) calculada entre o óleo de soja e os solventes puros.....	103
Tabela 22. Valores de PSHs calculados para as misturas de solventes compostas por etanol absoluto e n-butanol, e valores de R_a entre o óleo de soja e as misturas de solventes.....	104
Tabela 23. Valores de PSHs calculados para as misturas de solventes compostas por etanol absoluto e álcool isoamílico, e valores de R_a entre o óleo de soja e as misturas de solventes.....	104
Tabela 24. Predição dos parâmetros de solubilidade, δ_D , δ_P , δ_H , do álcool isoamílico, pelos dois métodos propostos por Stefanis e Panayiotou (2008, 2012).....	110
Tabela 25. Predição dos parâmetros de solubilidade, δ_D , δ_P , δ_H , do álcool isobutanol, pelos dois métodos propostos por Stefanis e Panayiotou (2008, 2012).....	111
Tabela 26. Predição dos parâmetros de solubilidade, δ_D , δ_P , δ_H , do álcool amílico ativo, pelos dois métodos propostos por Stefanis e Panayiotou (2008, 2012).....	112
Tabela 27. Predição dos parâmetros de solubilidade, δ_D , δ_P , δ_H , do n-butanol, pelos dois métodos propostos por Stefanis e Panayiotou (2008, 2012).....	113
Tabela 28. Predição dos parâmetros de solubilidade, δ_D , δ_P , δ_H , do pentanol, pelos dois métodos propostos por Stefanis e Panayiotou (2008, 2012).....	113
Tabela 29. Predição dos parâmetros de solubilidade, δ_D , δ_P , δ_H , do n-propanol, pelos dois métodos propostos por Stefanis e Panayiotou (2008, 2012).....	114
Tabela 30. Predição dos parâmetros de solubilidade, δ_D , δ_P , δ_H , do etanol, pelos dois métodos propostos por Stefanis e Panayiotou (2008, 2012).....	114
Tabela 31. Predição dos parâmetros de solubilidade, δ_D , δ_P , δ_H , do metanol, pelos dois métodos propostos por Stefanis e Panayiotou (2008, 2012).....	115
Tabela 32. Parâmetros de solubilidade de Hansen ($\text{MPa}^{1/2}$) e diferença de energia relativa (RED) dos álcoois constituintes do óleo fúsel.....	116
Tabela 33. Composição do óleo fúsel em fração mássica (w_i).....	121
Tabela 34. Parâmetros de Solubilidade (δ_D , δ_P , δ_H e δ_T) do óleo fúsel e distância soluto-solvente (R_a) entre o óleo fúsel e o óleo de soja.....	122
Tabela 35. Valores de PSHs, R_a e os ganhos de solubilidade para as misturas de solventes compostas por etanol absoluto e óleo fúsel em base livre de água.....	123
Tabela 36. Distância soluto-solvente (R_a) calculada entre o óleo de soja e os solventes de interesse.....	124

Tabela 37. Parâmetros de interação dos modelos de Grunberg-Nissan e de Jouyban-Acree ajustados aos dados experimentais de densidade e viscosidade dinâmica para sistemas compostos por óleo de soja + etanol + n-butanol.....	130
Tabela 38. Parâmetros de interação dos modelos de Grunberg-Nissan e de Jouyban-Acree ajustados aos dados experimentais de densidade e viscosidade dinâmica para sistemas compostos por óleo de soja + etanol + álcool isoamílico.....	132
Tabela 39. Desvio relativo médio (Δ , %) entre valores experimentais e calculados de densidade (ρ) e viscosidade dinâmica (η) para o sistema ternário composto por óleo de soja + etanol absoluto + n-butanol, considerando diferentes modelos matemáticos, nas temperaturas de 25, 40 e 55 ($\pm 0,1$) °C.....	134
Tabela 40. Desvio relativo médio (Δ , %) entre valores experimentais e calculados de densidade (ρ) e viscosidade dinâmica (η) para o sistema ternário composto por óleo de soja + etanol absoluto + álcool isoamílico, considerando diferentes modelos matemáticos, nas temperaturas de 25, 40 e 55 ($\pm 0,1$) °C.....	135

Sumário

1. Introdução	19
2. Revisão Bibliográfica	23
2.1 Soja	23
2.1.1 Composição, indicadores de produção e derivados do processamento.....	23
2.1.2 Óleo de Soja	27
2.1.3 Processamento da Soja.....	29
2.1.3.1 Extração por solvente	32
2.2 Etanol	33
2.2.1 Importância econômica	33
2.2.2 Viabilidade como solvente para extração de óleos vegetais	35
2.2.3 Viabilidade na produção de biodiesel	36
2.2.3.1 Propriedades que influenciam a utilização de biocombustíveis.....	41
2.2.4 Álcoois superiores como cossolventes do etanol	43
2.3 Equilíbrio de fases.....	47
2.4 Teoria de Hansen para estimativa de solubilidade.....	56
2.4.1 Método de Contribuição de Grupos para Estimativa dos Parâmetros de Solubilidade	62
2.4.2 Metodologia de Contribuição de Grupos para estimativa de PSHs	63
3. Objetivos da Dissertação de Mestrado	68
4. Procedimento Experimental	69
4.1 Materiais e equipamentos	69
4.1.1 Reagentes	69
4.1.2 Equipamentos	70
4.1.3 Materiais diversos	70
4.2 Metodologias.....	71
4.2.1 Caracterização do óleo de soja.....	71
4.2.1.1 Determinação da composição em ácidos graxos.....	71
4.2.1.2 Provável composição em triacilgliceróis	71
4.2.1.3 Determinação do teor de ácidos graxos livres (AGL).....	71
4.2.1.4 Teor de água.....	72
4.2.2 Caracterização dos álcoois puros	72
4.2.3 Determinação das propriedades físicas de misturas binárias	73
4.2.4 Determinação das curvas binodais	73
4.2.5 Parâmetros de Solubilidade de Hansen (PSH).....	75

4.2.5.1 Cálculo da Distância soluto-solvente (Ra).....	75
4.2.6 Descrição matemática das propriedades físicas para dos sistemas binários e ternários.....	76
5. Resultados e Discussão.....	80
5.1 Caracterização do óleo de soja e dos álcoois puros	80
5.2 Propriedades físicas de misturas binárias	85
5.3 Determinação de Curvas Binodais.....	90
5.4 Estudo da Solubilidade a partir da Metodologia de Hansen	102
5.4.1 Influência da adição de óleo fúsel ao etanol na solubilidade de óleo de soja	106
5.5 Descrição matemática das propriedades físicas dos sistemas binários e ternários	124
5.5.1 Misturas Binárias	124
5.5.2 Sistemas Ternários	129
6. Conclusões.....	146
7. Sugestões de Trabalhos Futuros.....	148
8. Referências Bibliográficas	149

1. INTRODUÇÃO

Nos dias atuais parte expressiva da energia consumida mundialmente é proveniente de combustíveis fósseis, como derivados do petróleo, carvão mineral e gás natural, os quais consistem em recursos não renováveis. Em 2021, o consumo mundial de energia foi de 595,15 exajoules (EJ), sendo 85 % desse valor resultante de combustíveis fósseis (BP, 2022). O esgotamento dessas fontes finitas de combustível, atrelado à consciência ambiental vem impulsionando a busca por fontes renováveis de energia e combustíveis alternativos. Em adição, países dependentes da importação de petróleo estão aumentando a busca por fontes substitutas, de modo a fortalecer sua independência energética (EEA, 2021).

Portanto, a busca por fontes de energia renováveis vem ganhando destaque mundial, principalmente em relação aos biocombustíveis, os quais são produzidos através do processamento de óleos vegetais, ou seja, são derivados de biomassa renovável. Entretanto, os valores elevados de densidade e viscosidade dos óleos vegetais impedem sua utilização direta como combustível, havendo a necessidade de serem misturados com solventes ou submetidos à transesterificação (ETIM et al., 2017).

A transesterificação consiste na conversão, sob condições controladas, de triacilgliceróis em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos e glicerol, através de uma reação entre um óleo vegetal (óleo de soja, milho, palma, dentre outros) e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) (ANP, 2021; KNOTHE, e STEIDEY, 2005). A purificação desses ésteres resulta em um combustível renovável, conhecido como biodiesel, o qual pode ser utilizado em motores a diesel, puro ou adicionado ao diesel de petróleo.

Visto que há uma série de matérias-primas para produção do biodiesel, sua escolha dar-se-á por fatores geográficos, disponibilidade e produtividade. Conforme os dados do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), o Brasil ocupa a primeira posição no *ranking* dos países produtores de soja, representando 35 % da produção mundial, com um total de 125 mil toneladas métricas na safra 2021/2022. Dessas, aproximadamente 86 milhões de toneladas foram exportadas, dando ao país o título de maior exportador (USDA, 2022).

A demanda de óleo de soja destinado à produção de biodiesel foi de 19,8 milhões de toneladas no ano de 2022, enquanto a produção nacional de óleo de soja para consumo foi de 9,8 milhões de toneladas, o que gerou 40 milhões de toneladas de sólido desengordurado (CONAB, 2022; MILANEZ et al., 2022). Diante disso, verifica-se que o óleo de soja constitui a principal matéria-prima para produção de biodiesel no Brasil. Vale ressaltar que este biocombustível foi introduzido no país por meio do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) no ano de 2005, cujo intuito foi implementar a produção e uso sustentável do mesmo devido a questões ambientais (ANP, 2021; HAMMOND et al., 2005; USDA, 2022).

Em relação a abordagem de utilização de misturas de óleos vegetais e solventes, Coughlin e Hoxie (2017) avaliaram misturas ternárias de óleos vegetais, butanol e pentanol. Os autores relataram que a adição dos álcoois ao óleo de soja acarretou em taxas de reação mais elevadas, melhorando a combustão do óleo vegetal. Hoxie et al. (2014) conduziram experimentos para avaliar as características de combustão do óleo de soja refinado junto ao n-butanol, e observaram que a adição do álcool de cadeia superior ao óleo vegetal reduziu significativamente sua temperatura de ignição, alcançando uma temperatura semelhante à do n-butanol puro diminuindo, portanto, o ponto de fulgor. Além disso, devido a diferença de volatilidade dos compostos, a mistura apresentou um comportamento micro-explosivo, o que aumentaria a taxa de queima e reduziria a formação de fuligem, características vantajosas para o biocombustível.

Outra estratégia que vem sendo estudada para diminuir a dependência do petróleo e contribuir para minimizar os danos ao meio ambiente é a utilização de solventes alternativos para extração de óleos vegetais. Convencionalmente a extração de óleo de soja é realizada com solvente, método conhecido como extração sólido-líquido, uma vez que a oleaginosa em questão possui um baixo teor de óleo disponível (~20%). O solvente mais utilizado é um destilado do petróleo constituído por uma mistura de isômeros do n-hexano, identificado no âmbito industrial como hexana, o qual apresenta uma série de vantagens para o processo de extração, tais como baixo custo, alto poder de dissolução do óleo e alta seletividade a triacilgliceróis. Entretanto, trata-se de um solvente inflamável, que apresenta riscos à saúde em altas concentrações e que, quando não recuperado adequadamente, pode causar graves danos ao meio ambiente por possuir grande capacidade poluidora (BESSA et al., 2017; HAMMOND et al. 2005; JOHNSON e LUSAS, 1983).

Diante das desvantagens associadas ao uso da hexana como solvente de extração,

há inúmeros solventes alternativos sendo propostos para sua substituição, dentre eles os álcoois de cadeia curta, como etanol, isopropanol e n-propanol. O uso do etanol como solvente apresenta maior destaque econômico e ambiental quando comparado com os demais álcoois de cadeia curta, isso devido sua alta produtividade e, conseqüentemente, grande disponibilidade no Brasil. Além disso, o etanol pode ser produzido por via biotecnológica e possibilita a obtenção do óleo fúsel, um importante subproduto do setor sucroalcooleiro com alto valor agregado, composto por uma mistura de álcoois de cadeia longa (FERREIRA et al., 2013; JOHNSON; LUSAS, 1983; POTRICH et al., 2020).

No contexto da utilização do etanol como extratante de óleos vegetais, também é reportada como vantagem sua fácil recuperação para uma possível reutilização no processo (JOHNSON; LUSAS, 1983; POTRICH et al., 2020). A possibilidade de produção de biodiesel etílico aliando as agroindústrias de óleos vegetais e etanol também corrobora com a utilização do solvente renovável já na etapa de extração do óleo vegetal (DAGOSTIN et al., 2015a; 2015b).

Mesmo com as evidentes vantagens ambientais do etanol, sua utilização em substituição ao hexano na extração de óleo vegetais é prejudicada (POTRICH et al., 2020). Isto se deve a maior polaridade do etanol em relação ao hexano, o que leva a miscibilidade parcial com óleos vegetais. Esta característica do etanol resulta em uma solubilidade de triacilgliceróis limitada e dependente da temperatura, o que também afeta a viabilidade de utilização deste solvente renovável na produção de biodiesel etílico de óleo de soja (SAWADA et al., 2014; CAPELLINI et al., 2021).

Deste modo, surgem alguns estudos buscando a utilização de álcoois superiores como cossolventes junto ao etanol, tentando promover a solubilidade entre o solvente misto e o óleo vegetal. Dunn and Bagby (2000) avaliaram n-butanol e 2-octanol como cossolventes da mistura de óleo de soja e metanol. Os autores avaliaram as propriedades de escoamento a frio, mostrando que são comparáveis com as propriedades dos combustíveis fósseis. Jin et al. (2019) avaliaram o efeito da adição de isômeros de butanol (n-butanol, 2-butanol e iso-butanol) na solubilidade das misturas de óleo de soja com etanol ou metanol. Os autores concluíram que a adição do solvente misto (etanol ou metanol e cossolvente) ao óleo de soja acarreta na redução da viscosidade do combustível, podendo igualar-se ao óleo diesel convencional.

Embora estejam disponíveis na literatura trabalhos que avaliaram a adição de álcoois superiores com 4 e 5 carbonos como cossolventes do etanol para solubilização do óleo de soja, dados de propriedades físicas destas misturas e modelos matemáticos que

descrevam adequadamente as propriedades são informações escassas ou mesmo inexistentes. Desta forma, a presente dissertação teve como objetivo estudar a solubilidade e as propriedades físicas de misturas compostas por óleo de soja e solventes mistos, etanol absoluto junto à componentes do óleo fúsel, n-butanol e álcool isoamílico. O estudo da solubilidade foi realizado utilizando-se a Teoria de Hansen (HANSEN, 2004) e a determinação das regiões de separação de fases de sistemas ternários através do método de Ponto de Névoa. Por sua vez, as propriedades físicas, densidade e viscosidade dinâmica, de sistemas binários e ternários foram determinadas experimentalmente e descritas matematicamente por modelos empíricos.

Diante da relevância que o Brasil apresenta frente ao agronegócio e à produção de biocombustíveis, em especial a região Centro-Sul, na qual concentra-se o processamento tanto de grãos oleaginosos quanto de cana-de-açúcar para geração dos derivados de soja e etanol, respectivamente, espera-se que a integração desses dois grandes setores agroindustriais, junto a produção de biodiesel etílico, possa resultar em uma relação sinérgica. Esta integração resultaria em ganhos para a economia do país, além de otimizar o uso dos recursos naturais e reduzir a emissão de poluentes, repercutindo, portanto, em benefícios para a sociedade e para o meio ambiente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Soja

2.1.1 Composição, indicadores de produção e derivados do processamento

A soja (*Glycine max L.*, da família Leguminosae) é uma leguminosa originária do Oriente que se estendeu fortemente para o Ocidente principalmente em função de suas propriedades nutricionais. As Figuras 1 e 2 ilustram, respectivamente, a plantação da oleaginosa e os grãos de soja.

Figura 1. Plantação de soja (*Glycine max L.* da família Leguminosae).



Fonte: Portal Press. Disponível em <revistapress.com.br/press-grobusiness/agricultura/alta-qualidade-de-sementes-aumenta-produção-de-soja/>. Acesso em: 15 abril 2021.

Figura 2. Grãos de soja.



Fonte: Agrishow digital. Disponível em: <https://digital.agrishow.com.br/gros/soja-puxa-aumento-produtivo-de-grãos-em-2021/>. Acesso em 15 abril 2021.

A composição da soja tende a sofrer pequenas variações em função da variedade e das condições sob as quais o grão é cultivado, sendo que a composição típica dos grãos desta oleaginosa, segundo Hammond et al. (2005), consiste em: 40,7 % de proteínas, 21,4 % de lipídios, 29,4 % de carboidratos e 4,6 % de fibras. Sawada et al. (2014), em seu estudo sobre os efeitos de diferentes condições de extração alcoólica no rendimento de óleo de soja, composição de ácidos graxos e solubilidade de proteína da farinha desengordurada, realizaram a caracterização da matéria-prima, massa expandida de soja, e obtiveram resultados coerentes com a composição típica supracitada.

Dentre as sementes oleaginosas produzidas mundialmente, a soja ocupa a primeira posição, como pode ser observado na Tabela 1. O Brasil possui a maior produção de soja do mundo, sendo que, de acordo com os dados levantados pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, *Foreign Agricultural Service* (FAS), o país ocupou esta posição a partir da safra de 2019/2020 quando superou a produção americana de sementes oleaginosas (Tabela 2), sendo o Brasil o maior exportador dessa *commodity*.

Tabela 1. Produção mundial de sementes oleaginosas, em milhões de toneladas.

Sementes	2015/16	2016/17	2017/18	2018/19	2019/20	2020/21	2022/23*
Soja	316,21	349,01	342,09	358,65	339,40	358,10	388,01
Canola	68,76	69,50	74,99	72,37	67,75	74,24	84,79
Amendoim	41,25	45,08	46,78	46,75	45,44	50,43	50,23
Girassol	40,71	48,23	47,85	50,56	54,45	57,31	51,07
Algodão	35,76	39,09	45,15	43,49	44,30	41,70	42,11
Palmiste	15,96	17,73	18,76	19,45	19,67	19,27	19,87
Copra	5,32	5,51	5,94	5,98	5,81	5,86	5,86
Total	523,97	573,79	581,54	597,23	576,82	606,91	641,94

*Projeções.

Fonte: FAS (2023).

Tabela 2. Maiores produtores mundiais de sementes oleaginosas, em milhões de toneladas.

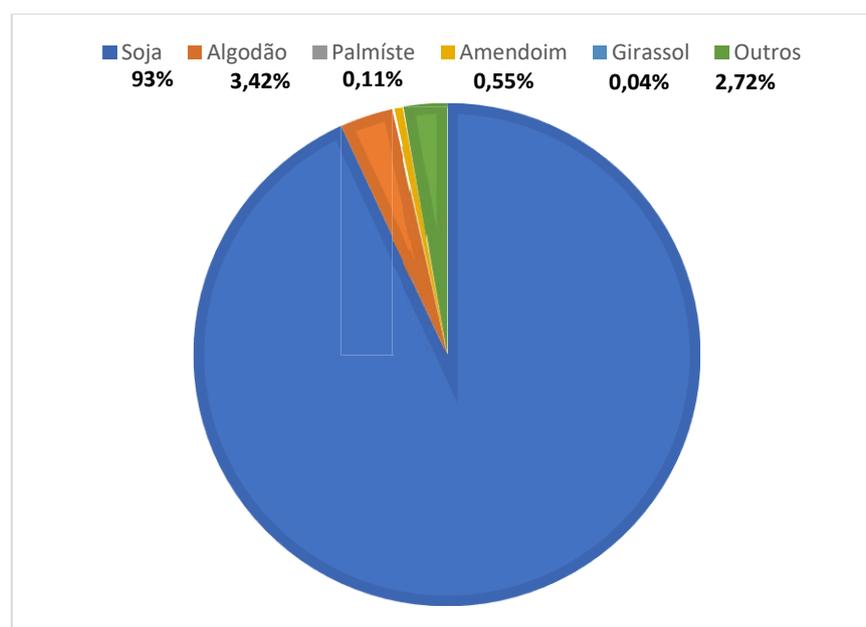
País	2015/16	2016/17	2017/18	2018/19	2019/20	2020/21	2021/22	2022/23*
Brasil	99,02	117,59	125,81	122,00	133,80	141,26	134,17	158,23
EUA	115,89	126,94	131,48	130,72	107,42	122,35	131,35	125,96
China	53,66	55,09	59,60	59,95	62,63	66,26	62,34	66,95
Argentina	63,10	60,16	42,52	61,00	57,86	50,48	49,67	51,88
Índia	29,37	37,05	35,41	35,55	36,36	37,85	40,25	41,62
Outros	162,92	176,96	186,72	188,03	182,52	181,71	189,17	197,30
Total	523,97	573,79	581,54	597,23	576,82	599,91	606,92	641,94

*Projeções.

Fonte: FAS (2023).

Como visto na Tabela 2, o Brasil apresentou uma crescente produção de sementes oleaginosas no decorrer dos anos, o que está atrelado a expansão do território destinado ao plantio de grãos de soja no país. Sendo que, na safra de 2021/2022 o Brasil produziu 134,17 milhões de toneladas de sementes oleaginosas. Deste montante, mais de 90 % corresponde à produção de grãos de soja, como pode ser visto na Figura 3 (USDA, 2022).

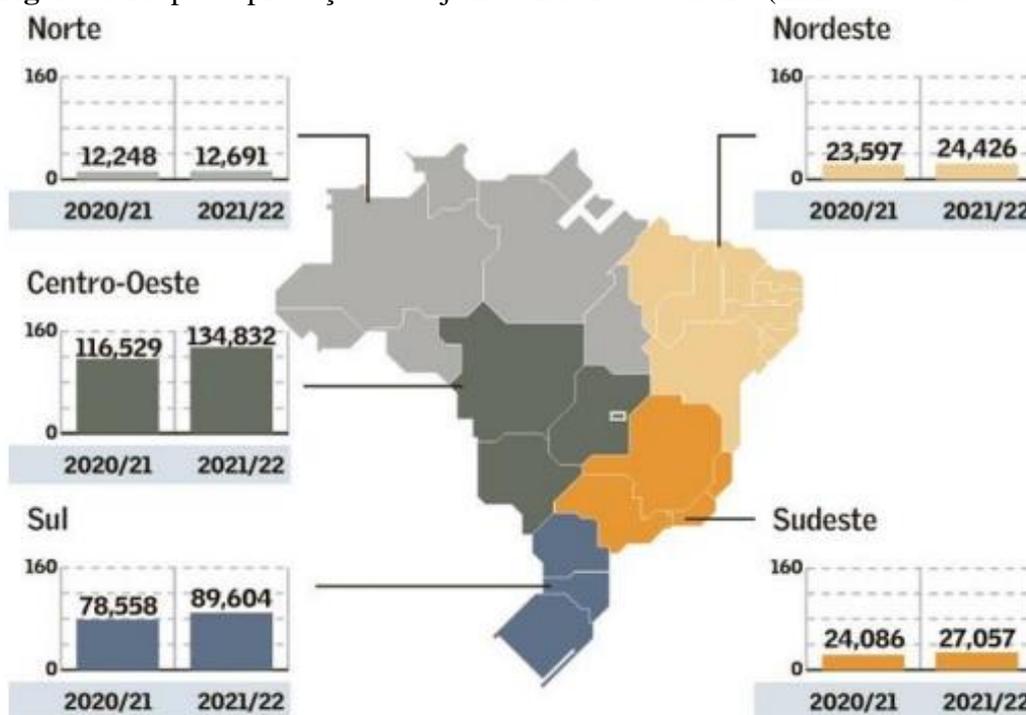
Figura 3. Produção nacional de sementes oleaginosas na safra 2021/2022.



Fonte: Adaptado de USDA (2022).

De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), há plantações de grãos de soja em praticamente todo território brasileiro, como pode ser observado na Figura 4. Já a Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE, 2021), destaca os estados de maior capacidade de processamento, refino e envase de óleo de soja no país. Tais informações podem ser observadas na Tabela 3.

Figura 4. Mapa de produção de soja no território brasileiro (milhões de tonelada).



Fonte: CONAB (2022).

Tabela 3. Capacidade de processamento, refino e envase, por dia, de óleos vegetais nos estados brasileiros.

Estado	Processamento (Ton/dia)	Refino (Ton/dia)	Envase (Ton/dia)
Mato Grosso - MT	39,614	3,273	2,558
Paraná - PR	35,177	3,627	2,119
Rio Grande do Sul - RS	30,589	1,020	930
Goiás - GO	27,227	3,217	3,228
São Paulo - SP	14,078	5,132	2,130

Fonte: Adaptado de ABIOVE (2022).

Em relação a comercialização, a soja destaca-se diante das demais oleaginosas devido principalmente sua fração proteica desengordurada, cujo principal destino é a alimentação animal. Já a fração lipídica resulta em um produto secundário do processamento da matéria-prima, porém o óleo vegetal apresenta uma expressiva importância econômica para o setor agroindustrial (EMBRAPA, 2012).

2.1.2 Óleo de soja

A definição de óleos vegetais dá-se pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) de acordo com a Resolução-RDC N° 270, de 22 de setembro de 2005 (BRASIL, 2005):

“Óleos vegetais e gorduras vegetais são os produtos constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos de espécie (s) vegetal (is). Podem conter pequenas quantidades de outros lipídeos como fosfolipídios, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres naturalmente presentes no óleo ou na gordura”

Já o óleo de soja refinado é definido pela ANVISA como sendo um óleo comestível oriundo de sementes de soja (*Glycine max L.*), adequadamente obtido através de processos tecnológicos, estando de acordo com a legislação vigente (BRASIL, 1999).

Os óleos vegetais atuam como fonte de energia para o organismo humano, sendo imprescindíveis na absorção de vitaminas e antioxidantes lipossolúveis, como as vitaminas A, D, E e K, contribuindo assim para um bom desempenho do organismo (INSTITUTE OF MEDICINE, 2005). O óleo de soja é composto por cerca de 84 % de ácidos graxos insaturados, sendo que o principal é o ácido linoleico, o qual pode representar aproximadamente 57 % do total, e cerca de 16 % de ácidos graxos saturados, destacando-se o ácido palmítico, o qual pode representar aproximadamente 13 % do total (FIRESTONE, 2006; HAMMOND et al., 2005).

Comparando o óleo de soja com os demais óleos vegetais, além dos ácidos graxos essenciais, este apresenta índices elevados de fosfolipídios (1,9 a 2,8 %), esteróis (2000 a 4000 mg.kg⁻¹) e tocoferóis (600 a 3400 mg.kg⁻¹) (FIRESTONE, 2006; HAMMOND et al., 2005). Os fosfolipídios são os principais componentes da lecitina. São formados por uma parte hidrofóbica e uma parte hidrofílica, sendo que sua principal característica

química é seu poder emulsificante, permitindo a obtenção de emulsões do tipo óleo-água ou água-óleo. Além disso, no óleo de soja, eles atuam como sinergistas possibilitando que os tocoferóis inibam a autoxidação do óleo vegetal. Sendo assim podemos dizer que os fosfolípidios são parcialmente responsáveis pela estabilidade oxidativa do óleo de soja (HAMMOND et al., 2005).

Os tocoferóis são um dos componentes minoritários presentes no óleo de soja, o qual apresenta mais especificamente uma alta concentração de δ -tocoferol. Os tocoferóis, genericamente designados como vitamina E, atuam como antioxidantes devido à sua capacidade de inibir os efeitos da oxidação lipídica, tanto em alimentos como em sistemas biológicos. O óleo de soja é o principal contribuinte para ingestão de vitamina E, devido seu grande consumo em nível mundial. É válido ressaltar que o tipo de processamento adotado para obtenção do óleo vegetal está diretamente relacionado com o teor de tocoferóis no produto, podendo ter uma perda de até 80 %, dependendo das condições empregadas (GUINAZI et al., 2009).

No ano de 2020, cerca de 63 milhões de toneladas de óleo de soja foram consumidas, representando 28 % do consumo mundial, sendo o segundo óleo vegetal de maior consumo. Tais valores são extremamente significativos quando comparados com o óleo de canola, o qual teve o terceiro maior consumo, com aproximadamente 31 milhões de toneladas (ABIOVE, 2021; SOYSTATS, 2020).

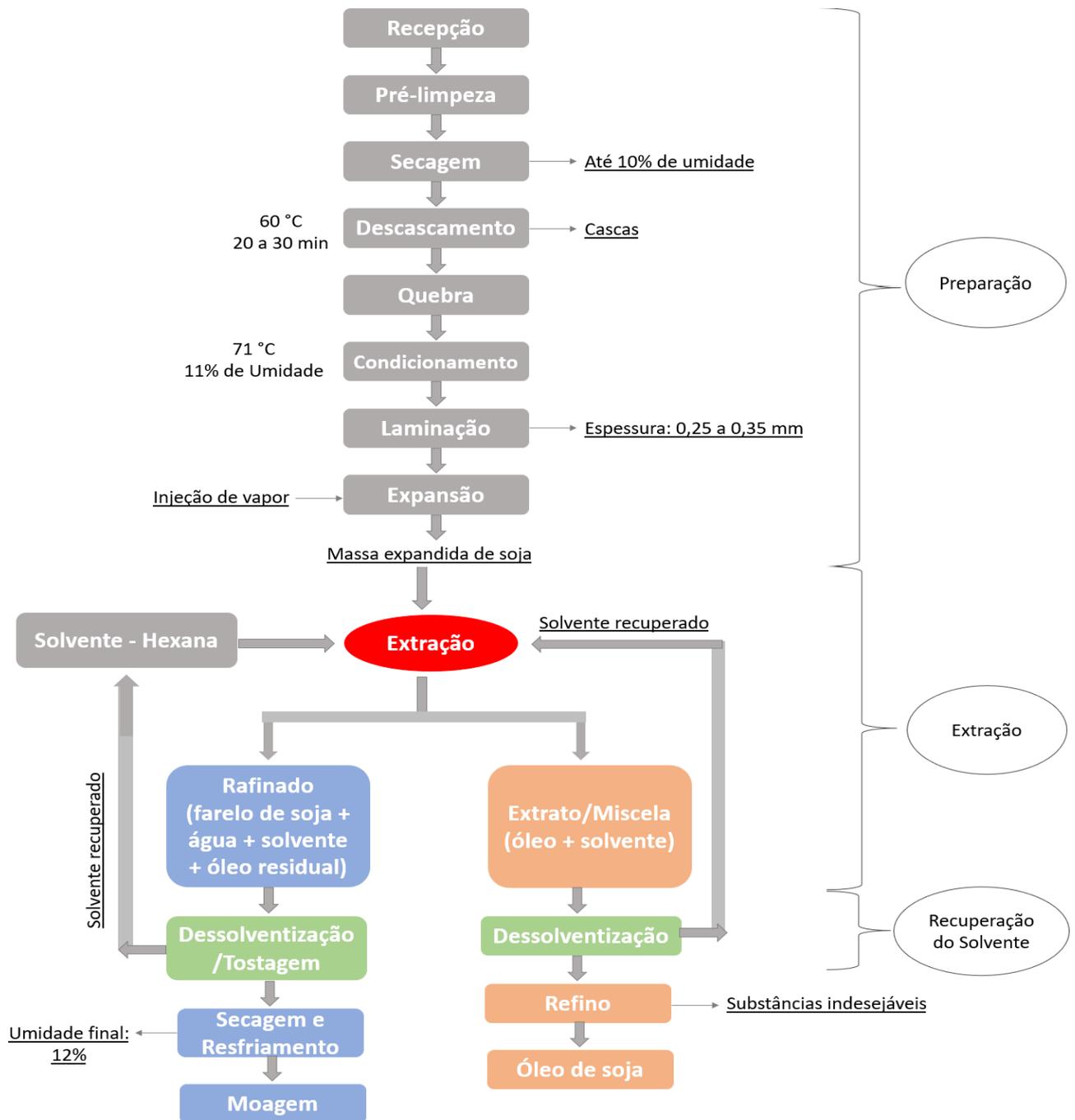
O processamento para obtenção de óleo de soja, em plantas industriais mais modernas, é realizado por meio da extração por solvente na qual o óleo é extraído de grãos previamente preparados e introduzidos em extratores, sendo a hexana o solvente mais utilizado industrialmente. Além do óleo, outros produtos são resultantes desse processo de extração, como o sólido desengordurado e a lecitina (MARCOS et al., 2015; HAMMOND et al., 2005).

2.1.3 Processamento da soja

O processo de extração de óleo de matrizes vegetais tem como objetivo obter, com alta produtividade, fração lipídica livre de impurezas e de boa qualidade. Para os materiais com teor de óleo acima de 35 %, como é o caso das sementes de linhaça, girassol, algodão e milho, realiza-se a extração por meio de um método combinado de prensagem mecânica e solvente. No caso da soja, a qual contém um baixo teor de óleo (aproximadamente 20 %) emprega-se apenas o método de extração com solvente (WAKELYN; WAN, 2006).

O processamento convencional dos grãos de soja para obtenção do óleo bruto e do sólido desengordurado pode ser dividido em quatro etapas principais, sendo elas: preparação, extração, recuperação do solvente contido na miscela ou extrato e dessolventização/tostagem do farelo. Tais etapas estão expostas no fluxograma da Figura 5.

Figura 5. Processamento para a obtenção do óleo de soja bruto e do sólido desengordurado.



Fonte: Adaptado de MOUNTS et al. (1995).

Para uma extração bem-sucedida deve-se atentar às etapas de preparação dos grãos, uma vez que estas são responsáveis por tornar o óleo mais acessível ao solvente dentro de extrator devido às modificações superficiais e estruturais. A laminação tem sido tradicionalmente a etapa final de preparação da soja para extração. No entanto, algumas indústrias adicionam ao processo de preparação da matéria-prima uma etapa de expansão, a qual modifica os flocos gerando a massa expandida de soja (MOUNTS et al., 1995). Em adição, esta etapa também objetiva desativar compostos antinutricionais naturalmente presentes na matéria-prima (MOUNTS et al., 1995; HAMMOND et al., 2005; MARCOS et al., 2015; JOHNSON, 2000).

Depois das etapas de preparação ocorre a extração, na qual o extrator é alimentado com as lâminas ou massa expandida de soja e com o solvente, resultando em duas correntes: uma formada pela mistura de farelo de soja, solvente e óleo residual, chamada de refinado, e outra, denominada de extrato ou miscela, constituída por óleo (25-30 %) e solvente (HAMMOND et al., 2005).

Na etapa de extração é necessário atentar-se a alguns fatores importantes, como: o tamanho das partículas que chegam ao extrator, uma vez que a taxa de transferência de massa está diretamente relacionada à área superficial do sólido; a umidade do material, para evitar que haja uma competição entre a água presente na matriz sólida e o solvente, o que afetaria a eficiência do processo; e a temperatura do processo de extração, pois, de maneira geral, seu aumento resulta em melhores taxas de extração visto que há aumento da solubilidade do soluto no solvente em temperaturas superiores. Além disso, o aumento da temperatura eleva o coeficiente de difusão, o que conseqüentemente aumenta o coeficiente de transferência de massa. Entretanto, deve-se atentar ao fato de que a elevação excessiva da temperatura no processo de extração pode também provocar mudanças físico-químicas indesejáveis nos produtos (PEREIRA et al., 2019).

Após a recuperação do solvente contido no extrato obtém-se o óleo bruto, o qual ainda não é próprio para o consumo, sendo necessário realizar seu refino, ou seja, submetê-lo a uma série de etapas de purificação, denominadas de degomagem, desacidificação, branqueamento e desodorização que visam eliminar substâncias indesejáveis presentes no mesmo. Nestas etapas são reduzidos os níveis de ácidos graxos livres, fosfolipídios e produtos de oxidação, os quais afetam a estabilidade do óleo, além de removerem pigmentos e odores desagradáveis. Essas operações não só retiram as substâncias indesejáveis como, infelizmente, interferem nos compostos minoritários presentes no óleo, como os tocoferóis e os esteróis (HAMMOND et al., 2005).

Para que se obtenha um sólido desengordurado apropriado tanto para produção de ração animal quanto para alimentação humana, junto a dessolventização, a fase refinada é submetida ao processo de tostagem. Deste modo, tal etapa concilia a evaporação do solvente com a cocção úmida, garantindo a inativação dos fatores antinutricionais, como os inibidores de tripsina e lectina, os quais reduziriam a eficiência alimentar do farelo, bem como as substâncias que conferem sabor indesejado ao mesmo (HAMMOND et al., 2005).

2.1.3.1 Extração por solvente

De acordo com Pereira et al. (2019), a extração sólido-líquido consiste em um processo baseado na dissolução preferencial de um ou mais constituintes de uma matriz sólida pelo contato com um solvente líquido. Compreende, portanto, um processo de transferência de massa entre fases, com a finalidade de separar um ou mais componentes da mistura. O mecanismo de extração pode ser simplificado pelas seguintes etapas:

- A fase líquida (solvente) entra em contato com a matriz sólida, umedecendo sua superfície;
- Em seguida, por difusão molecular, o solvente penetra no sólido;
- O componente de interesse (soluto) é então solubilizado pelo solvente, sendo que o limite da solubilização se dá pela concentração de equilíbrio entre as fases. Entretanto, é válido ressaltar que geralmente, na prática, a quantidade de substâncias solúveis é sempre pequena em relação a quantidade de solvente disponível, resultando, deste modo, em uma solução diluída;
- Após a solubilização, a solução contendo o soluto e o solvente (extrato) retorna à superfície do sólido por difusão molecular;
- Por fim, a solução é transferida da superfície do sólido para o seio do líquido por convecção natural ou forçada.

A extração por solvente é destinada a matrizes oleaginosas com baixo teor lipídico, isso porque quando comparada com a extração mecânica apresenta algumas vantagens, como o fato de resultar em um maior rendimento de extração, gerando um resíduo praticamente isento de óleo (WAKELYN; WAN, 2006).

As indústrias atualmente adotam um método contínuo de extração em múltiplos estágios, no qual a matriz sólida entra no processo com aproximadamente 20 % de óleo, em contracorrente. O processo de extração é considerado eficiente quando este tem como resultado um sólido desengordurado desolventizado (fase refinado) com menos de 1 % de óleo residual (PEREIRA et al., 2019; HAMMOND et al., 2005).

De acordo com Johnson e Lusas (1983), para um solvente utilizado na extração de óleos vegetais ser considerado adequado, ele deve apresentar algumas características específicas como alta solubilidade de lipídeos em temperatura elevada e baixa solubilidade a temperatura ambiente; alta seletividade a triacilgliceróis; baixa inflamabilidade; estabilidade química; ser inerte no contato com equipamentos; possuir alta pureza e apresentar grande oferta a baixo preço.

A hexana, uma mistura de isômeros do n-hexano, é o solvente comumente empregado industrialmente. Mesmo não apresentando todas as características supracitadas, este possui alta estabilidade, resulta em um farelo com baixo teor de óleo residual e, em relação ao equipamento, apresenta baixo poder corrosivo. Contudo, suas desvantagens são muito significativas principalmente do ponto de vista ambiental e de segurança dos operadores, devido sua alta toxicidade, capacidade inflamável e explosiva, além de ser proveniente de fonte não renovável (JOHNSON e LUSAS, 1983). Estas desvantagens instigam a busca por novos solventes, sendo que os álcoois de cadeia curta, como, por exemplo, o etanol, cumprem grande parte das especificações citadas para serem considerados bons solventes de extração.

2.2 Etanol

2.2.1 *Importância econômica*

É incontestável a ascensão que o Brasil vem apresentando na produtividade e na comercialização do álcool etílico (etanol, C_2H_5OH), ocupando uma posição de destaque no mercado mundial. Na década de 1970, o Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL) implementou no país a utilização em larga escala do etanol como combustível.

Atualmente o Brasil lidera a produção mundial de cana-de-açúcar com cerca de 769 milhões de toneladas representando 59 % do cultivo em todo o mundo, seguido pela Índia, a qual obteve uma produção de aproximadamente 348 milhões de toneladas. Entretanto, o Brasil está atrás dos Estados Unidos na produção do álcool etílico, sendo utilizada neste país o milho como matéria-prima. Assim, o Brasil ocupa a segunda posição com uma participação de 27 % na produção mundial de etanol (ATLAS-BIG, 2020)

Com base nos dados levantados pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), em relação a 2021/2022, tem-se que o volume de cana-de-açúcar processado no Centro-Sul do Brasil, responsável por 90,7 % da produção do país, foi de cerca de 525 milhões de toneladas, como pode ser visto na Tabela 4 junto com os dados de produção das demais regiões do país. Este volume processado resultou em cerca de 24 bilhões de litros de etanol (CONAB, 2022).

Tabela 4. Produção Nacional de cana-de-açúcar e seus derivados (em mil toneladas).

Região	Cana-de-açúcar		Açúcar		Etanol	
	(mil toneladas)		(mil toneladas)		(mil litros)	
	2021/22	2022/23*	2021/22	2022/23*	2021/22	2022/23*
Norte	3.856,9	3.951,1	66,2	72,3	262.835,0	268.971,0
Nordeste	49.810,8	54.824,6	2.827,6	3.179,2	1.877.191,0	1.993.574,4
Centro-Oeste	127.163,1	129.126,1	4.024,3	4.050,7	8.236.479,0	8.364.702,0
Sudeste	366.327,4	380.897,6	25.691,4	27.002,9	14.961.123,0	14.871.899,2
Sul	31.609,9	29.546,0	2.326,8	2.067,5	1.064.599,0	1.096.933,0
Brasil	587.768,1	598.345,4	34.936,3	36.372,6	26.402.227,0	26.596.079,7

*Projeções.

Fonte: Adaptado da CONAB (2022).

No Brasil, a indústria sucroalcooleira está fundamentada no processo de fermentação de açúcares provenientes da cana-de-açúcar. Entretanto há outras fontes renováveis alternativas que podem ser utilizadas para obtenção do álcool etílico, como beterraba açucareira, mandioca, batata doce e o milho supracitado. No Centro-Sul do país encontra-se as regiões que apresentam maior produção de etanol, destacando-se os

estados de São Paulo, Minas Gerais e Mato Grosso do Sul, como pode ser observado na Figura 6, assim como a localização das usinas produtoras de etanol (ANP, 2021).

Figura 6. Principais regiões produtoras de cana-de-açúcar e a localização das unidades sucroalcooleiras no país.



Fonte: ANP (2021).

2.2.2 Viabilidade como solvente para extração de óleos vegetais

Há algumas vantagens atreladas à substituição do hexano pelo etanol na extração de óleo de soja, como o fato de o setor sucroalcooleiro ter grande importância econômica, devido a geração de empregos e rendas, e possuir produção em larga escala na mesma região onde concentra-se a produção de soja (Figura 3). Além disso, o etanol é considerado pela FDA (*Food and Drug Administration*) como uma fonte limpa e renovável, apresentando certificado GRAS (*Generally Recognized as Safe*), o qual o classifica como sendo um solvente seguro (FDA, 2017).

Tais características, associadas ao reduzido impacto ambiental, incentivam a elaboração de estudos voltados a viabilizar a substituição do hexano pelo etanol. Além disso, devido sua miscibilidade parcial com o óleo a temperatura ambiente, estudos sugerem que o etanol possa ser recuperado do extrato apenas com o resfriamento desta fase, resultando em economia energética (JOHNSON e LUSAS, 1983; NAGENDRA PRASAD et al., 2011).

Entretanto, apesar das diversas vantagens apresentadas para utilização do etanol, este álcool apresenta uma menor capacidade extrativa em relação à hexana, o que resulta

na necessidade de se trabalhar com uma vazão mássica cerca de 280 % maior que a vazão do solvente industrial. Isto ocorre porque a hexana possui miscibilidade total com os triacilgliceróis, necessitando de uma razão sólido:solvente próxima de 1:0,8 (POTRICH et al., 2020).

2.2.3 Viabilidade na produção de biodiesel

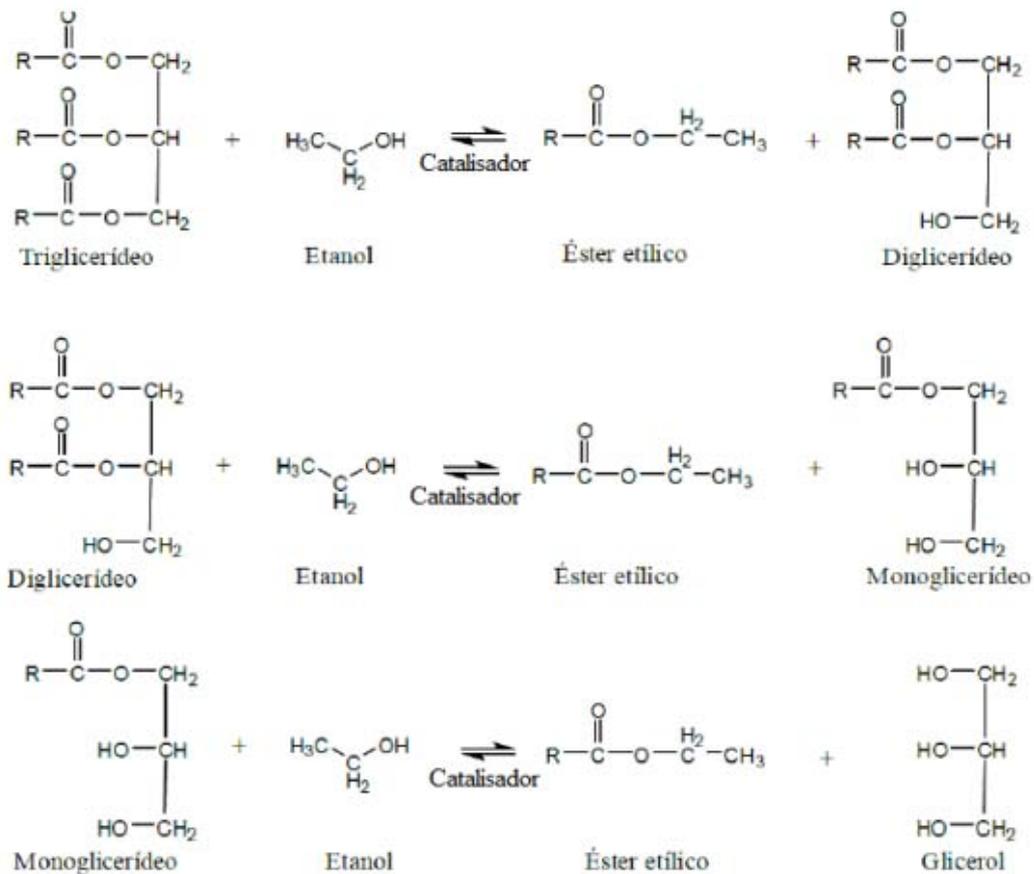
O biodiesel representa uma alternativa promissora aos combustíveis derivados do petróleo, como o diesel, pois apresenta capacidade de reduzir a emissão de poluentes, além de minimizar os impactos ambientais, uma vez que é proveniente de fontes renováveis (GROBA, 2018). A lei nº 11.097, de 2005 (BRASIL, 2005), define o biodiesel como:

“Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia”

Atualmente, a obtenção do biodiesel dá-se majoritariamente pelo processo de transesterificação de um óleo vegetal ou gordura animal, utilizando um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, por exemplo. Para que o processo possa acontecer de maneira adequada, é necessária a presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático, o qual reduz a energia de ativação, possibilitando que ocorra a conversão das moléculas de triacilgliceróis em ésteres alquílicos de ácidos graxos, ou seja, biodiesel, além da obtenção de glicerol bruto (SALTARIN, 2013; ZOREL, 2019).

Na Figura 7 é possível observar uma reação de transesterificação etílica de um triacilglicerol na presença de um catalisador, o qual reage com o álcool. A reação ocorre em três etapas reversíveis e consecutivas, com razão estequiométrica de 3:1 (álcool:triacilglicerol) (ALVES; PACHECO, 2014).

Figura 7. Ilustração de uma reação de transesterificação etílica.



Fonte: Adaptado de ALVES; PACHECO (2014).

Estudos mostram que quando o etanol é utilizado no processo de transesterificação para obtenção de biodiesel puro (B100), pode-se atingir uma redução da emissão de Gases de Efeito Estufa (GEE) de até 90 %, sendo que a redução global de monóxido de carbono (CO_2) é estimada em 80 %, entretanto o CO_2 resultante do biodiesel etílico vem inteiramente de recursos renováveis (soja e cana-de-açúcar), portanto não tem influência sobre o efeito estufa (BRUNSCHWIG et al., 2012; MUSTAFA; BALAT, 2010). Portanto, podemos dizer que a rota etílica para produção deste biocombustível deve ser priorizada no Brasil.

Além disso, a utilização do etanol para a produção de biodiesel etílico vem ganhando destaque, principalmente no Brasil, uma vez que ele apresenta vantagens em relação ao uso do metanol como álcool de cadeia curta no processo de transesterificação, como pode ser notado na Tabela 5. Ademais, a utilização de um éster etílico para produção de biodiesel resulta em um biocombustível com maior índice de cetano e menor ponto de névoa quando comparado ao éster metílico, o que resulta em uma melhor partida a frio (ETIM et al., 2017).

Tabela 5. Indicadores que influenciam na escolha de ésteres etílicos para produção de biodiesel ao invés de ésteres metílicos.

Indicadores	Metanol	Etanol
Disponibilidade	Menor (proveniente de importação)	Maior (excedente no Brasil)
Toxicidade	Elevada	Baixa
Riscos à segurança	Altos	Reduzidos
Sustentabilidade ambiental	Parcial	Total
Investimentos	Alto	Baixo

Fonte: Adaptado de MARTINELLI (2008).

Entretanto, atualmente, o álcool majoritariamente utilizado na reação de transesterificação é o metanol. Mesmo o Brasil possuindo uma fonte alternativa altamente promissora, como é o caso do etanol, o país chegou a importar 534 mil toneladas de metanol no ano de 2021 com a finalidade de produzir biodiesel (EPE, 2022).

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) deu-se no início no ano de 2005. Desde então, até dezembro de 2021, foram produzidos 53,8 bilhões de litros deste biocombustível. Neste cenário, o Brasil se apresenta como um dos três produtores e consumidores mais relevantes deste biocombustível, estando atrás apenas da Indonésia e dos EUA, como pode ser observado nas Tabelas 6 e 7 (REN21, 2022).

Tabela 6. Consumo mundial de biodiesel em milhares de barris de petróleo equivalente/dia.

	2017	2018	2019	2020
EUA	111	106	101	104
Brasil	63	79	87	95
Europa	244	267	274	281
Ásia-Pacífico	93	126	169	170
Outros	45	44	47	32
Total	556	622	678	682

Fonte: Adaptado de *Statistical Review of World Energy* (BP, 2021).

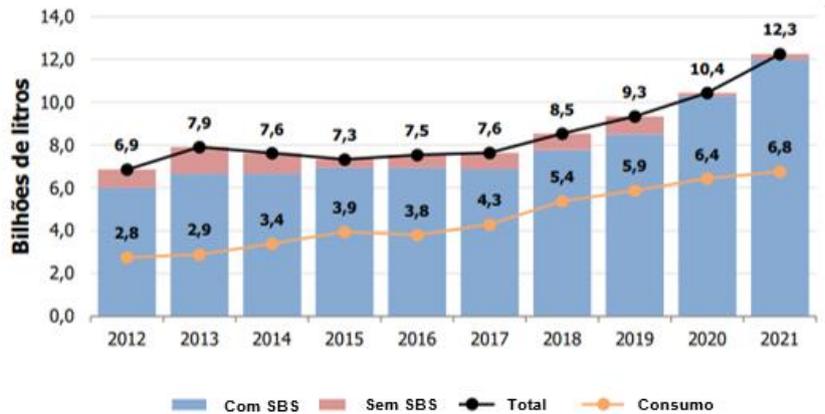
Tabela 7. Produção mundial de biodiesel em milhares de barris de petróleo equivalente/dia.

	2017	2018	2019	2020
EUA	89	104	96	101
Brasil	63	79	87	95
Europa	230	248	255	245
Ásia-Pacífico	129	181	230	240
Outros	64	58	45	35
Total	575	670	723	716

Fonte: Adaptado de *Statistical Review of World Energy* (BP, 2021).

De acordo com o Ministério de Minas e Energia, no ano de 2021, o consumo nacional de biodiesel foi de 6,8 bilhões de litros, o que representou 5,1 % de aumento em relação ao ano anterior. Neste mesmo período, a adição obrigatória do biocombustível ao diesel fóssil teve uma variação ao longo do ano de 10 a 13 %, em volume (EPE, 2022a). A evolução do consumo do biodiesel, assim como a capacidade de produção das usinas, distinguindo as que possuem o Selo Biocombustível Social (SBS), encontram-se expressas na Figura 8. Vale ressaltar que o Selo Biocombustível Social (SBS) consiste em uma distinção às usinas produtoras de biodiesel que utilizam matérias-primas provenientes da agricultura familiar.

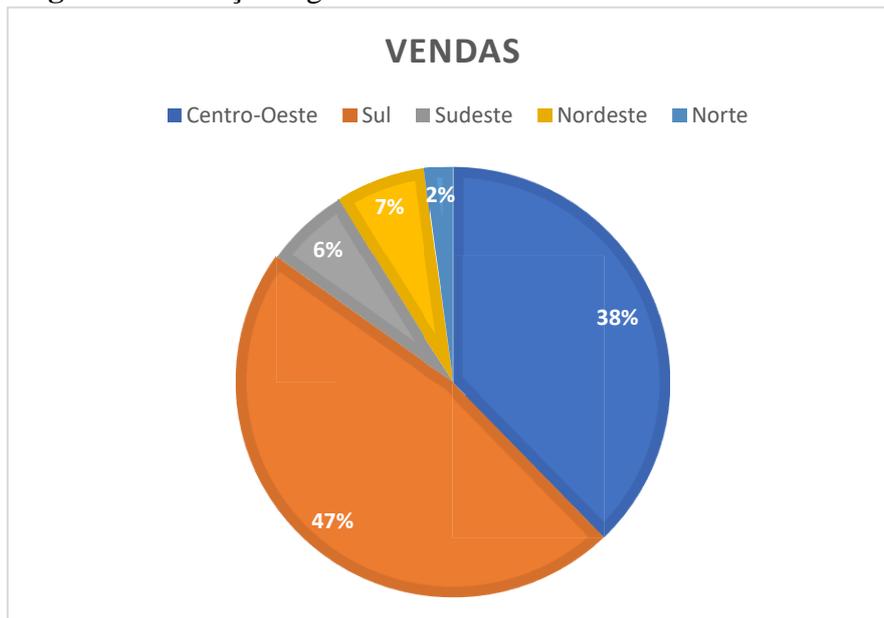
Figura 8. Evolução da capacidade de produção e consumo de biodiesel.



Fonte: Adaptado de EPE (2022a).

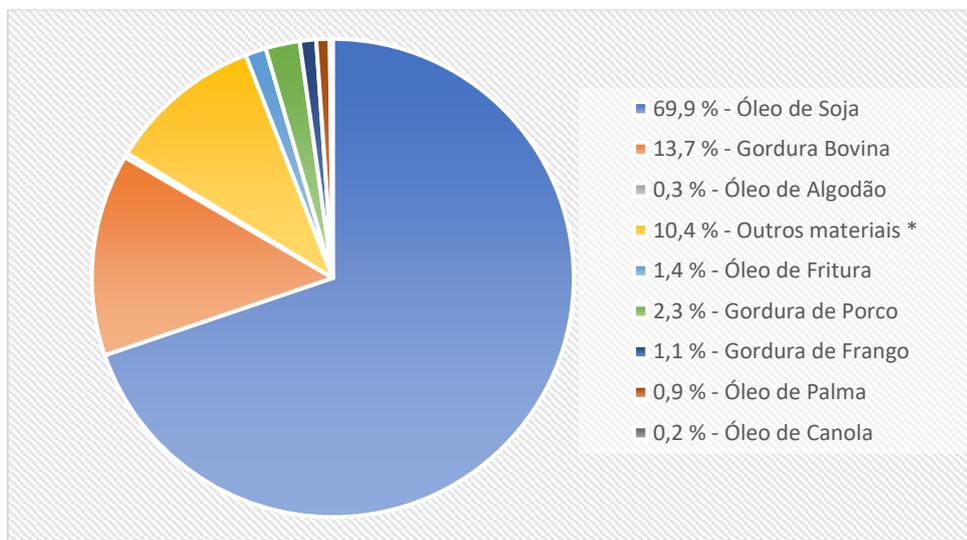
A produção do biodiesel no Brasil é dividida entre as 53 usinas autorizadas distribuídas em todo território nacional, como pode ser observado na Figura 9. Nela nota-se que a produção se destacou nas regiões Sul e Centro-Oeste, principalmente devido a disponibilidade das principais matérias-primas utilizadas para sua produção. A Figura 10 demonstra as principais fontes renováveis utilizadas para produção de biodiesel no Brasil.

Figura 9. Produção regional de biodiesel no Brasil no ano de 2021.



Fonte: Adaptado de ANP (2021).

Figura 10. Matérias-primas para produção de biodiesel no país.



* Misturas de matérias-primas tradicionais e reprocessamento de subprodutos gerados na produção de biodiesel.

Fonte: Adaptado de GROBA (2018).

Dentre as principais matérias primas utilizadas para produção de biodiesel no país (Figura 10), pode-se observar que a maior parcela é representada pelo óleo de soja (aproximadamente 70 %). Deste modo, a avaliação das propriedades físicas do óleo de soja é requisito essencial para essa determinada aplicação industrial, uma vez que biocombustíveis a partir de óleos vegetais carregam consigo uma fração dessas propriedades pertencentes à matéria-prima que o originou, limitando sua utilização (LÔBO et al., 2009).

2.2.3.1 Propriedades que influenciam a utilização de biocombustíveis

As propriedades físicas e químicas de um óleo vegetal, como viscosidade, densidade, solubilidade, estabilidade e ponto de fusão, são determinadas por sua cadeia de triacilgliceróis e insaturações (KNOTHE e STEIDLEY, 2005).

Uma das propriedades que limita a utilização do óleo vegetal como matriz para produção do biodiesel é a viscosidade. A viscosidade é variável nos óleos vegetais, estando correlacionada com o número de insaturações e com o comprimento da cadeia que o compõe, além de ser influenciada pelo posicionamento das insaturações e, pela

presença de ramificações (CURI et al., 2002). Valores elevados de viscosidade podem resultar em um produto fora das especificações aceitáveis, o que comprometeria o fluxo e a atomização do biocombustível, causando o depósito de resíduos no motor (LÔBO et al., 2009).

Outra propriedade física do óleo vegetal cujo conhecimento é importante para produção de biodiesel é a densidade. Esta propriedade afeta diretamente a qualidade do produto final, uma vez que biodiesel muito denso pode levar à emissão de fumaça escura com elevada liberação de material particulado, prejudicando o desempenho dos motores (ALPTEKIN; CANAKCI, 2008).

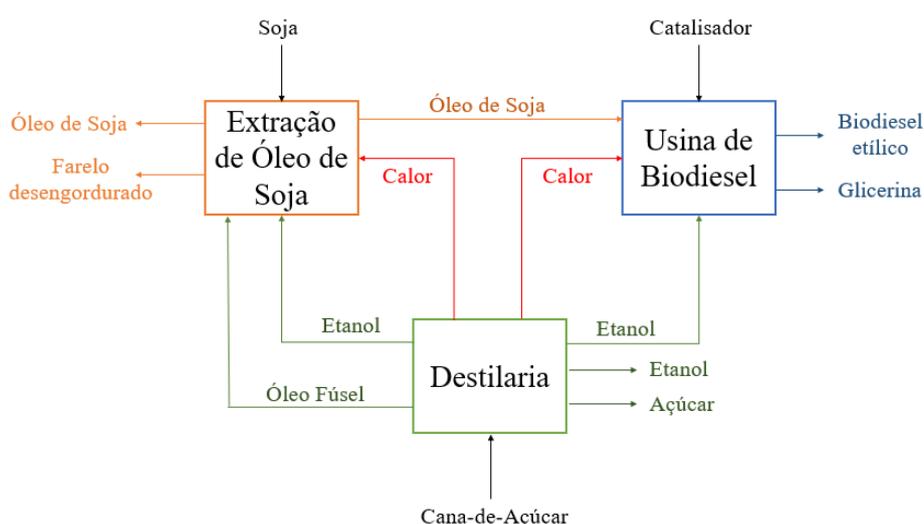
Sendo assim, há algumas desvantagens associadas ao uso do biodiesel quando comparado ao diesel, como o fato de a longo prazo apresentar maior capacidade de desgaste do motor, resultante de propriedades físicas prejudiciais apresentadas pelo biocombustível, como a elevada viscosidade. Portanto, surge a necessidade de se realizar adaptações ao processo que visem inserir esse biocombustível nos padrões nacionais e internacionais (SILVA FILHO, 2014; SALTARIN, 2013).

Em relação a abordagem de utilização de misturas de óleos vegetais e solventes, Coughlin e Hoxie (2017) avaliaram misturas ternárias de óleos vegetais, butanol e pentanol. Os autores relataram que a adição dos álcoois ao óleo de soja acarretou em taxas de reação mais elevadas, melhorando a combustão do óleo vegetal. Hoxie et al. (2014) conduziram experimentos para avaliar as características de combustão do óleo de soja refinado junto ao n-butanol, e observaram que a adição do álcool de cadeia superior ao óleo vegetal reduziu significativamente sua temperatura de ignição, alcançando uma temperatura semelhante à do n-butanol puro diminuindo, portanto, o ponto de fulgor. Além disso, devido a diferença de volatilidade dos compostos, a mistura apresentou um comportamento micro-explosivo, o que aumentaria a taxa de queima e reduziria a formação de fuligem, características vantajosas para o biocombustível.

2.2.4 Álcoois superiores como cossolventes do etanol

De acordo com as informações enumeradas, a possibilidade de produção de biodiesel etílico aliando as agroindústrias de óleos vegetais e de etanol também corrobora com a utilização do solvente renovável já na etapa de extração do óleo de soja. A relação sinérgica entre esses segmentos é de extrema importância para a economia brasileira e pode ser observada na Figura 11.

Figura 11. Relação entre importantes segmentos da indústria brasileira.



Fonte: Própria Autoria.

Conforme citado anteriormente, mesmo com as evidentes vantagens ambientais do etanol, sua utilização em substituição ao hexano na extração de óleo vegetais é prejudicada devido à maior polaridade do etanol em relação ao hexano, o que leva a miscibilidade parcial com óleos vegetais. Esta característica de limitada solubilidade de triacilgliceróis e dependente da temperatura também afeta a viabilidade de utilização deste solvente renovável nas outras aplicações sugeridas.

Com o intuito de melhorar a solubilidade entre o solvente e o soluto de interesse, a adição de cossolventes à mistura pode ser uma alternativa relevante.

Dagostin et al. (2015a, 2015b) estudaram a adição de biodiesel etílico ao etanol, com o objetivo de aumentar a solubilidade entre o solvente e o soluto. Os autores observaram que esta adição proporcionou um aumento do rendimento de extração do composto de interesse presente no sólido oleaginoso, quando comparado à extração

realizada utilizando-se o etanol puro. Ademais, os autores relataram o fato de que a utilização do biodiesel etílico como cossolvente do etanol pode resultar na redução da energia necessária no processo de extração, o que seria economicamente vantajoso.

Em um estudo posterior, Dagostin et al. (2018) avaliaram o equilíbrio líquido-líquido e a cinética de extração de óleo de soja utilizando um solvente misto composto por etanol e acetato de etila. Fixaram a razão sólido:solvente em 1:4 e adotaram uma faixa de temperatura de 25 a 55 °C, utilizando soja laminada e concentrações do cossolvente de 0, 5 e 10 %. Estes autores observaram que o aumento da temperatura influencia diretamente no processo de extração, uma vez que reduz a região bifásica dos sistemas estudados. Além disso, notaram que o efeito do cossolvente foi mais pronunciado nas menores temperaturas de extração.

Ainda no contexto da extração de óleos vegetais, Jin et al. (2019) avaliaram a utilização de três isômeros de butanol (n-butanol, 2-butanol e iso-butanol) como cossolventes de álcoois de baixo número de átomos de carbono (metanol e etanol) com o intuito de aumentar o poder em solubilizar óleo de soja. Os autores constataram, assim como Johnson e Lusas (1983), que a temperatura influencia diretamente na solubilidade entre o solvente e o óleo vegetal, os quais em temperaturas mais elevadas possuem miscibilidade quase que absoluta em todas as proporções mássicas. Em adição, os autores concluíram que a adição do solvente misto (etanol ou metanol e cossolvente) ao óleo de soja acarreta na redução da viscosidade do combustível, podendo igualar-se ao óleo diesel convencional (JIN et al., 2019).

Neste contexto, Dunn e Bagby (2000) avaliaram n-butanol e 2-octanol como cossolventes da mistura de óleo de soja e metanol. Os autores analisaram as propriedades de escoamento a frio, mostrando que são comparáveis com as propriedades dos combustíveis fósseis.

Alguns estudos utilizaram álcoois superiores para melhorar a interação entre compostos inicialmente imiscíveis. Fernandes (2005) utilizou os álcoois isoamílico, isobutílico e n-butanol como cotensoativos em misturas de água e óleo diesel, para a elaboração de um novo combustível microemulsionado base-diesel. Os álcoois foram utilizados com a finalidade de reduzir o efeito repulsivo existente entre os componentes da mistura. Em especial, o uso do álcool isoamílico apresentou um melhor desempenho, resultando em um aumento na região de microemulsão estudada. Já Mendonça et al. (2003) avaliaram microemulsões de água em óleo de soja junto ao surfactante dodecil

sulfato de sódio, utilizando como cosurfactantes o álcool isoamílico e o álcool amílico, com o intuito de melhorar a estabilidade do sistema.

Com base nos estudos de microemulsões citados podemos questionar o comportamento desses álcoois superiores analisados na interação do etanol com o óleo de soja, os quais poderiam desestabilizar de certa forma a estrutura do material oleaginoso, facilitando, deste modo, a permeação do etanol e, conseqüentemente, a extração do óleo. Neste contexto, o óleo fúsel, importante subproduto da indústria sucroalcooleira, apresenta-se como uma promissora fonte de álcoois superiores.

No decorrer do processo de fermentação acontece a degradação enzimática de aminoácidos e carboidratos complexos resultando, paralelamente ao etanol, na formação de álcoois superiores que constituem o óleo fúsel. As condições em que a fermentação ocorre influenciam diretamente na produção dos álcoois superiores, os quais são beneficiados pelo pH ácido, altas temperaturas e concentração de amido, condições essas que devem ser evitadas quando visa-se apenas a produção de etanol (PATIL et al., 2002; TEBAS et al., 2020).

O óleo fúsel é a fração menos volátil retirada durante o processo de destilação na coluna de retificação para evitar um possível acúmulo, o que prejudicaria a operação. Além disso, sua presença no produto final é indesejada, pois reduz a qualidade do etanol. Contendo principalmente álcoois de três a cinco carbonos na sua composição, é um líquido geralmente de coloração amarelada, viscoso, com um odor característico desagradável e pouco solúvel em água (FERREIRA, 2013).

Pérez et al. (2001) constataram que a produção média de óleo fúsel é estimada em 2,5 L de óleo para cada 1000 L de etanol produzidos. Deste modo, considerando os dados da UNICA (2021), na safra 2020/2021, o Centro-Sul do Brasil produziu aproximadamente 33 bilhões de litros de etanol e, portanto, cerca de 82 milhões de litros de óleo fúsel, evidenciando que anualmente obtém-se um volume considerável desta mistura.

Como citado anteriormente, o óleo fúsel consiste em uma mistura de álcoois superiores, que podem ser observados na Tabela 8. É possível constatar que os álcoois com quatro e cinco carbonos, isobutílico (ponto de ebulição: 117,5 °C) e isoamílico (ponto de ebulição: 132 °C), respectivamente, representam os compostos majoritários (PÉREZ et al., 2001).

Tabela 8. Composição do óleo fúsel, em fração mássica.

Composto	OF - 1	OF - 2	Média	Composição normalizada
Álcool isoamílico	0,5305	0,5438	0,5372	0,5570
Álcool amílico ativo	0,1477	0,0850	0,1164	0,1207
Isobutanol	0,0561	0,0733	0,0647	0,0671
Butanol	0,0074	0,0036	0,0055	0,0057
Pentanol	0,0002	0,0005	0,0003	0,0003
Propanol	0,0032	0,0149	0,0090	0,0094
Etanol	0,0681	0,0989	0,0835	0,0866
Metanol	0,0004	0,0000	0,0002	0,0002
Água	0,1478	0,1475	0,1476	0,1531
Total	0,9613	0,9674	0,9644	1,0000

Fonte: FERREIRA et al. (2013).

É válido ressaltar que a composição do óleo fúsel pode sofrer variações em função da época do ano, do método adotado para o processo de destilação, das características da matéria-prima e, principalmente, das condições em que a etapa de fermentação ocorreu (PATIL et al., 2002).

Batista (2008) observou que álcoois superiores apresentam volatilidade elevada em baixas concentrações de etanol. Já em condições com alta concentração de água eles possuem volatilidade superior à do etanol. Deste modo, a volatilidade do óleo fúsel pode ser classificada como intermediária.

O óleo fúsel não pode ser descartado diretamente no meio ambiente, pois acarretaria uma série de impactos ambientais indesejáveis, além de ter um uso limitado como solvente. Diante disso, realiza-se a purificação do mesmo para utilização de seus constituintes. Pode ainda ser destinado diretamente à queima para suprir a demanda de energia das usinas, ser aplicado como antiespumante na fabricação de açúcar, ou como aditivo em combustível diesel para melhorar seu índice de cetano (DORMO et al., 2004; KUÇUK; CEYLAN, 1998; PATIL et al., 2002).

A utilização dos componentes majoritários, álcoois isoamílico e isobutílico, pressupõe a purificação do óleo fúsel por destilação. Estes álcoois purificados apresentam um valor agregado significativamente superior ao óleo fúsel, pois possuem grande

importância devido suas aplicações como reagentes em sínteses de ésteres orgânicos, além de atuarem como solventes de extração no setor farmacológico, agentes aromatizantes e plastificantes (GARCIA, 2008; PATIL et al., 2002). Nas indústrias de alimentos e de fármacos, estes álcoois são destinados à produção de ésteres para emprego como aromas e fragrâncias.

Entretanto, mesmo com todas essas finalidades apresentadas para o álcool isoamílico, grande parte das destilarias de biocombustíveis não realizam a purificação do óleo fúsel e, para sua obtenção, apenas o armazenam e comercializam com outras indústrias que se responsabilizam por tal processo (FERREIRA, 2012).

Conforme previamente exposto, a região centro-sul do Brasil é uma grande produtora de etanol e, conseqüentemente, de óleo fúsel e seus componentes. Além disso, essa região é líder no processamento de grãos oleaginosos, tal como a soja e produção de biodiesel de óleo de soja. A sinergia entre estes setores do agronegócio pode levar a vantagens econômicas e geográficas advindas da implementação de um sistema integrado de produção de óleo de soja utilizando etanol como solvente, adicionado de álcoois superiores provenientes do óleo fúsel como cossolventes, além da produção de biodiesel etílico de óleo de soja.

Este contexto de biorrefinaria, integrando as indústrias química e de alimentos, pode minimizar as desvantagens do etanol frente ao hexano e ao metanol. No entanto, é necessário um estudo sistematizado da utilização dos álcoois superiores como cossolventes do etanol para aumentar a solubilidade do óleo de soja por este álcool. Para tanto, é importante entender conceitos relacionados ao equilíbrio de fases deste tipo de sistema.

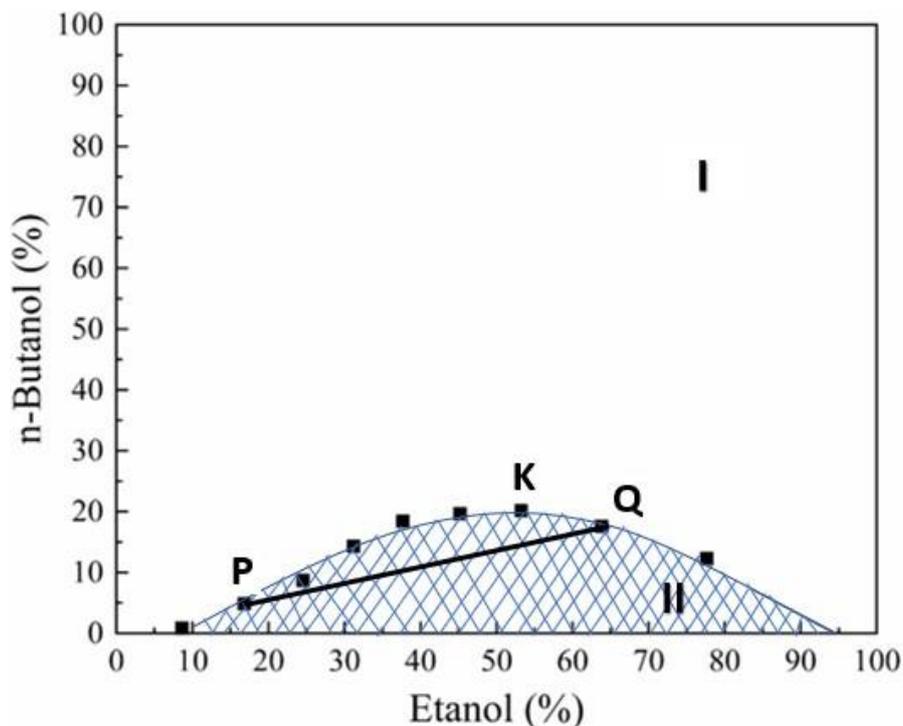
2.3 Equilíbrio de fases

Compreender o equilíbrio de fases de um sistema consiste em um dos pilares fundamentais para o desenvolvimento de processos de extração. As informações de equilíbrio são, de fato, de extrema importância para o dimensionamento e operação correta dos equipamentos de extração, possibilitando, por exemplo, estimar o coeficiente global de transferência de massa do soluto (ROMERO et al., 2010; GONÇALVES, 2013; KOSHIMA, 2011).

Os dados de equilíbrio entre as fases de um sistema podem ser representados através de um diagrama de fases. Diagramas de equilíbrio líquido-líquido apresentados sob condição de pressão e temperatura constantes são amplamente utilizados no estudo do equilíbrio de fases, principalmente para sistemas ternários e pseudoternários. Estes permitem a visualização de uma região bifásica, onde há a coexistência das fases líquidas, as quais estão em equilíbrio, e a região monofásica, onde há apenas uma fase (RODRIGUES; GONÇALVES, 2017).

Na presente dissertação de mestrado os sistemas estudados foram compostos por óleo de soja, etanol absoluto e n-butanol e óleo de soja, etanol absoluto e álcool isoamílico, o que os classifica como sendo sistemas pseudoternários, isto porque o óleo de soja consiste em uma mistura de triacilgliceróis, os quais se comportam de forma similar. A Figura 12 exemplifica, por meio de um diagrama em coordenadas retangulares, os dados de equilíbrio líquido-líquido de um sistema pseudoternário constituído por óleo de soja, etanol absoluto e n-butanol, a 40 °C, estudado por Jin et al. (2019).

Figura 12. Diagrama de equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de soja, etanol absoluto e n-butanol.



Fonte: Adaptado de JIN et al. (2019).

Em sistemas ternários como o apresentado na Figura 12, os eixos horizontal e vertical representam dois dos componentes na sua forma pura, no caso tem-se a representação do etanol absoluto no eixo x e do cossolvente n-butanol no eixo y. A curva que separa as regiões monofásica (I) e bifásica (II) é denominada de curva binodal ou curva de solubilidade, a qual indica a mudança na solubilidade das fases ao se adicionar o componente de interesse. Qualquer mistura acima da curva (região I) será uma solução homogênea e qualquer mistura sob a curva binodal é composta por duas fases líquidas parcialmente miscíveis (RODRIGUES, 2004).

O terceiro componente da mistura, óleo de soja, não é lido diretamente no diagrama, podendo ser quantificado por diferença. A linha que une os pontos P e Q (segmento PQ) consiste em uma linha de amarração (*tie-line*), sendo que cada um dos pontos constituintes dessa linha representa misturas com composições distintas de cada um dos três componentes. Além disso, dentro de uma curva binodal existem infinitas linhas de amarração, decorrentes das inúmeras misturas possíveis (RODRIGUES, 2004, PINTO, 2016).

Prausnitz et al. (1986) preconizam que, termodinamicamente, atinge-se o equilíbrio de fases quando as condições do sistema de interesse satisfazem aos critérios de equilíbrio químico, térmico e mecânico. Tais critérios consistem, respectivamente, na transferência de massa sem alterações na composição das fases do sistema, inexistência de transferência de calor entre as fases e uniformidade da pressão em todos os pontos do sistema, como mostrado nas Equações 1, 2 e 3, sendo que os subíndices I e II referem-se as fases (fase rica em solvente – alcoólica; e fase rica em óleo – oleosa) do sistema.

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad \text{Equação 1}$$

$$T^I = T^{II} \quad \text{Equação 2}$$

$$P^I = P^{II}$$

Equação 3

A relação existente entre as composições da fase solvente (FS) e da fase oleosa (FO) é representada pelo coeficiente de distribuição (k_i), segundo a Equação 4, o qual pode ser visualizado através da inclinação das linhas de amarração nos diagramas de equilíbrio.

$$k_i = \frac{w_{i,FS}}{w_{i,FO}}$$

Equação 4

Sendo $w_{i,FS}$ a fração mássica do componente i na fase solvente e $w_{i,FO}$ a fração mássica do componente i na fase oleosa.

Outro parâmetro importante para o estudo do equilíbrio de fases é a seletividade (S) do solvente, a qual relaciona o coeficiente de distribuição do soluto e do diluente, indicando como determinado solvente diferencia o composto de interesse presente no soluto, podendo ser representada pela Equação 5.

$$S_{ij} = \frac{k_i}{k_j}$$

Equação 5

Pressão (P), volume (V), temperatura (T), entropia (S) e energia interna (U) são propriedades termodinâmicas primárias de um sistema, as quais podem ser correlacionadas por diversas equações de estado, sendo que a energia de Gibbs (Equação 6) é a única capaz de relacionar a pressão e a temperatura, variáveis de fácil medição e controle, sendo essa uma grande vantagem da equação (SMITH et al., 2011).

$$dG = VdP - SdT$$

Equação 6

Na qual G corresponde a energia de Gibbs e V , P , S e T são, respectivamente, os valores de volume, pressão, entropia e temperatura do sistema analisado.

Multiplicando todos os termos da equação anterior (6) pelo número de mols presente no sistema (n) tem-se que:

$$\partial(nG) = (nV)dP - (nS)dT \quad \text{Equação 7}$$

De acordo com Smith et al. (2011), não ocorre troca mássica em um sistema fechado, portanto sua composição é constante, estabelecendo-se assim que:

$$\left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} = nV \quad \text{Equação 8}$$

$$\left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} = -nS \quad \text{Equação 9}$$

Nas quais n corresponde à composição do sistema constante.

Já para o caso de um sistema aberto, pode haver troca de massa com a vizinhança, sendo assim a energia de Gibbs torna-se uma função da composição (número de moles, n), além da T e P (Equação 10).

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{Equação 10}$$

Na qual o subscrito i se refere à espécie presente no sistema; G é a energia de Gibbs molar; V é o volume molar; S é a entropia molar; e μ_i é o potencial químico.

No interior de um sistema fechado constituído por duas fases em equilíbrio (fase oleosa e fase solvente, por exemplo), cada uma dessas fases é individualmente considerada um sistema aberto, livre para transferir massa de uma fase para outra. Deste modo, pode-se expressar para cada uma destas fases a relação fundamental para o sistema aberto, como descrito matematicamente pelas Equações 11 e 12 (SMITH et al., 2011):

$$d(nG)^{FO} = (nV)^{FO}dP - (nS)^{FO}dT + \sum_i \mu_i^{FO} dn_i^{FO} \quad \text{Equação 11}$$

$$d(nG)^{FS} = (nV)^{FS}dP - (nS)^{FS}dT + \sum_i \mu_i^{FS} dn_i^{FS} \quad \text{Equação 12}$$

Sendo que os sobrescritos FO e FS se referem às fases oleosas e solvente, respectivamente, e $T^{FO} = T^{FS} = T$, assim como $P^{FO} = P^{FS} = P$, uma vez que o sistema se encontra em equilíbrio, conforme as Equações 2 e 3.

Para o sistema bifásico, a variação total da energia de Gibbs é o somatório das energias de Gibbs de cada um dos sistemas abertos, como expresso pela Equação 13 (SMITH et al., 2011):

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i^{FO} dn_i^{FO} + \sum_i \mu_i^{FS} dn_i^{FS} \quad \text{Equação 13}$$

Para o caso no qual as fases solvente e oleosa estão em equilíbrio e por se tratar de um sistema fechado, valida-se a seguinte equação:

$$\sum_i \mu_i^{FS} dn_i^{FS} + \sum_i \mu_i^{FO} dn_i^{FO} = 0 \quad \text{Equação 14}$$

A transferência de massa entre as fases resulta nas variações dn_i^{FS} e dn_i^{FO} quando as fases se encontram em equilíbrio. Portanto, pode-se assumir que:

$$dn_i^{FS} = dn_i^{FO} \quad \text{Equação 15}$$

Quando a diferença do potencial químico do componente i, em ambas as fases, é nula, a Equação 16 é válida.

$$\sum_i (\mu_i^{FS} - \mu_i^{FO}) dn_i^{FS} = 0 \quad \text{Equação 16}$$

Para validar a Equação (16) é necessário que:

$$(\mu_i^{FS} - \mu_i^{FO}) = 0 \quad \text{Equação 17}$$

Deste modo, o potencial químico para cada componente presente nas fases se iguala na condição de equilíbrio (μ_i da fase solvente é igual a μ_i da fase oleosa), como anteriormente expresso na Equação 1 (SMITH et al., 2011).

Segundo Prausnitz et al. (1999), a temperatura, a pressão e a composição da mistura influenciam o potencial químico do componente i , o qual para um gás ideal (caso mais simples) é definido como:

$$\mu_i = \mu_i^{0id} + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad \text{Equação 18}$$

Na qual μ_i^{0id} é o potencial químico do gás ideal na condição padrão de pressão (P^0), igual a 1 bar.

Para generalização da Equação 18 é necessário introduzir a função fugacidade, f , a qual tem a finalidade de corrigir a pressão devido a não idealidade do sistema (PRAUSNITZ et al., 1999):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad \text{Equação 19}$$

Portanto, a fugacidade consiste em uma “correção” da pressão, necessária devido a não idealidade do sistema. A mesma iguala-se à pressão total do sistema para um gás ideal puro. Já para uma mistura de gases ideais, a fugacidade de um componente i é igual à pressão parcial que esse componente exerce sobre o sistema (PRAUSNITZ et al., 1999). Em soluções líquidas, tem-se uma relação proporcional entre a fugacidade de cada um dos componentes presentes no sistema e sua fração molar (SMITH et al., 2011, PRAUSNITZ et al., 1999). Para um componente i em solução ideal tem-se que:

$$f_i^{id} = x_i \cdot f_{i,puro} \quad \text{Equação 20}$$

Na qual f_i^{id} é a fugacidade do componente i em uma solução ideal, x_i consiste na fração molar do componente i na mistura e $f_{i,puro}$ representa a fugacidade do componente i puro.

Contudo, uma série de misturas de fluidos reais não formam soluções ideais, sendo que, para uma solução se aproximar da idealidade, é necessário que as moléculas envolvidas não se diferenciem muito em tamanho, além de pertencerem a mesma natureza química (PRAUSNITZ et al., 1999). Neste contexto, o sistema estudado (óleo de soja e mistura de solventes) trata-se de uma solução não ideal, pois é formada por uma mistura de componentes de diferentes estruturas químicas.

Nestes casos, segundo Prausnitz et al. (1999), funções de excesso são empregadas com o objetivo de corrigir essa não idealidade, relacionando as propriedades da solução real às da solução ideal. Uma importante função de excesso é a “Energia de Gibbs Parcial Molar em Excesso” (\overline{G}_i^E), a qual permite definir os valores do coeficiente de atividade de cada um dos componentes presentes no sistema (γ_i), sendo definida pela diferença existente entre a energia de Gibbs de um sistema ideal e um sistema real.

Pode-se representar o potencial químico de um componente i, em ambas as situações, por meio das Equações 19 e 21, as quais referem-se respectivamente à solução real e ideal.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i^{id}}{f_i^{0id}} \quad \text{Equação 21}$$

A diferença existente entre a energia de Gibbs de um sistema real e a energia de Gibbs de um sistema ideal, consiste na Energia de Gibbs Molar em Excesso (\overline{G}_i^E) (PRAUSNITZ et al., 1999).

$$(\overline{G}_i^E) = \overline{G}_i - (\overline{G}_i^{id}) \quad \text{Equação 22}$$

Portanto:

$$(\overline{G}_i^E) = RT [\ln f_{i(real)} - \ln f_{i(ideal)}] \quad \text{Equação 23}$$

$$(\overline{G}_i^E) = RT \ln \frac{f_{i(real)}}{f_{i(ideal)}} \quad \text{Equação 24}$$

Sendo assim, por definição:

$$\overline{G}_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial \mu_i} \right)_{T,P,N_{i \neq j}} \quad \text{Equação 25}$$

No caso de uma solução líquida não ideal, tem-se que:

$$(\overline{G}_i^E) = \overline{G}_i - (\overline{G}_i^{id}) = RT \cdot \ln \frac{f_i}{x_i f_{i,puro}} \quad \text{Equação 26}$$

Define-se o argumento em logaritmo natural, presente na Equação 27, como sendo o coeficiente de atividade (γ_i), deste modo:

$$\gamma_i = \frac{f_i}{x_i f_{i,puro}} \quad \text{Equação 27}$$

O coeficiente de atividade está relacionado com o arranjo molecular na solução, incluindo a quebra e formação de ligações durante a mistura dos componentes puros. Deste modo, as interações moleculares existentes no sistema são determinadas e, portanto, define-se, as formas das curvas de equilíbrio (SANDLER, 2006).

Substituindo os critérios de equilíbrio conforme Equações 1 e 19:

$$\mu_i^{0,FO} + RT \ln \frac{f_i^{FO}}{f_i^{0,FO}} = \mu_i^{0,FS} + RT \ln \frac{f_i^{FS}}{f_i^{0,FS}} \quad \text{Equação 28}$$

Ao considerarmos no equilíbrio o mesmo estado de referência para ambas as fases, tem-se que:

$$\mu_i^{0,FO} = \mu_i^{0,FS} \quad \text{Equação 29}$$

$$f_i^{0,FO} = f_i^{0,FS} \quad \text{Equação 30}$$

Portanto, na condição de equilíbrio tem-se que as fugacidades do componente i nas fases oleosa e solvente são equivalentes:

$$f_i^{FO} = f_i^{FS} \quad \text{Equação 31}$$

Substituindo a Equação 27 na Equação 31:

$$y_i^{FO} x_i^{FO} = y_i^{FS} x_i^{FS} \quad \text{Equação 32}$$

A relação entre os coeficientes de atividade, a composição e a temperatura da mistura, pode ser dada por uma gama de expressões semi-empíricas propostas pela literatura. Tais expressões dependem das propriedades do sistema e englobam parâmetros ajustáveis aos dados experimentais, sendo que para o equilíbrio líquido-líquido os principais modelos sugeridos são as equações NRTL (*Non-Random Two-Liquid*) e UNIQUAC (*Universal Quasi-chemical*) (RODRIGUES; GONÇALVES, 2017).

2.4 Teoria de Hansen para estimativa de solubilidade

Os cálculos dos parâmetros de solubilidade do soluto e do solvente permitem estipular o nível de interação existente entre os componentes da mistura, possibilitando assim a escolha de solventes que possuem maior capacidade de solubilização do composto de interesse (DOMANSKA, 1990).

Baseado nos trabalhos de Hildebrand e Scatchard, em 1966, Charles M. Hansen elaborou sua teoria sobre os parâmetros de solubilidade (HANSEN, 2004). O autor dividiu o parâmetro de solubilidade proposto por Hildebrand em três partes individuais relacionadas às forças de dispersão atômicas, forças moleculares de dipolo permanente e forças moleculares de ligação de hidrogênio (HANSEN, 2004).

Scatchard e Hildebrand sugerem em sua teoria que um sólido apresenta máxima solubilidade em determinado solvente quando seu parâmetro de solubilidade (δ_2) é o mesmo do soluto líquido (δ_1). Sendo assim, o coeficiente de atividade do soluto (γ_1), referente ao líquido subresfriado, e o coeficiente de atividade do solvente (γ_2) são iguais à unidade (PRAUSNITZ et al., 1999). Portanto, pode-se calcular os coeficientes de atividade para os componentes de uma mistura binária por meio das Equações 33 e 34:

$$RT \ln y_1 = V_1 \phi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{Equação 33}$$

$$RT \ln y_2 = V_2 \phi_1^2 (\delta_2 - \delta_1)^2 \quad \text{Equação 34}$$

Onde γ corresponde ao coeficiente de atividade, v ao volume molar ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), ϕ refere-se à fração volumétrica e δ ao parâmetro de solubilidade ($\text{MPa}^{1/2}$). Os componentes 1 e 2 equivalem, respectivamente, ao soluto e solvente.

Tratando-se de uma mistura ternária, a Teoria de Scatchard-Hildebrand indica que o coeficiente de atividade do solvente misto pode ser calculado através da Equação 35 (DOMANSKA, 1990).

$$RT \ln y_1 = V \phi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{Equação 35}$$

Onde:

$$\delta = \frac{(\phi_A \delta_A) + (\phi_B \delta_B)}{(\phi_A \phi_B)} \quad \text{Equação 36}$$

$$\phi_2 = \frac{(x_2 v_2)}{(x_1 v_1 + x_2 v_2)} \quad \text{Equação 37}$$

$$\phi_A = \frac{(x_A v_A)}{(x_B v_B + x_A v_A)} \quad \text{Equação 38}$$

$$\phi_B = \frac{(x_B v_B)}{(x_A v_A + x_B v_B)} \quad \text{Equação 39}$$

As equações apresentadas evidenciam que se a diferença entre os parâmetros de solubilidade da mistura de solventes (δ) e do soluto (δ_1) tende a zero, em uma determinada composição da mistura de solventes A e B, os coeficientes de atividade do soluto e do solvente terão valores equivalentes à unidade, ocorrendo, portanto, um máximo de solubilidade.

Entretanto, a Teoria de Hildebrand não leva em consideração as possíveis interações intermoleculares presentes na mistura em um nível atômico. Isto traz uma certa desvantagem da Teoria de Hildebrand em relação a Hansen, o qual observou em seus estudos que todas as ligações coesivas de um líquido são quebradas quando este evapora. Deste modo, as ligações não polares devem ser contabilizadas no âmbito da energia da própria vaporização (HANSEN, 2004).

Portanto, os parâmetros de solubilidade de Hansen (PSH) consistem na divisão do parâmetro de solubilidade de Hildebrand, denominado também como parâmetro total (δ_T), levando em consideração as três interações moleculares existentes em uma mistura, sendo elas as interações não polares (δ_D), dipolo moleculares (δ_P) e pontes de hidrogênio moleculares (δ_H). A teoria de Hansen é baseada na Equação 40, responsável por relacionar a energia total de coesão (E) de um sistema com os três parâmetros anteriormente apresentados (HANSEN, 2004).

$$E = E_D + E_P + E_H \quad \text{Equação 40}$$

A raiz do parâmetro total proposto por Hildebrand pode ser obtida dividindo a Equação 40 pelo volume molar. Assim:

$$\frac{E}{V} = \frac{E_D}{V} + \frac{E_P}{V} + \frac{E_H}{V} \quad \text{Equação 41}$$

Uma vez que o parâmetro de solubilidade de Hildebrand é definido por $\delta = \sqrt{E/V}$, Hansen (2004) propõe a modificação desta equação para o parâmetro de solubilidade δ para fluidos polares, utilizando estas três forças de atração intermoleculares.

$$\delta_T^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad \text{Equação 42}$$

O parâmetro de solubilidade de dispersão, δ_D , é obtido por meio do conceito de homomorfismo, ou seja, a energia de vaporização apolar de um líquido polar consiste na diferença existente entre a energia total de vaporização, determinada experimentalmente, e a energia de vaporização do homomorfo na mesma temperatura. Como exemplo, tem-se que o homomorfo de uma molécula polar é uma molécula apolar cujo tamanho e a forma são próximos da molécula polar em questão (BLANKS; PRAUSNITZ, 1964).

Hansen estabeleceu os primeiros parâmetros de solubilidade polar, δ_P , que posteriormente foram recalculados pelo autor e por Skaarup utilizando a Equação 43, de Bottcher (HANSEN, 1967).

$$\delta_P^2 = \frac{[12180(\varepsilon-1)(n_1^2-2)\mu^2]}{V^2(2\varepsilon+n_1^2)} \quad \text{Equação 43}$$

Sendo μ o momento dipolar (em debye), V o volume molar do solvente ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) à 25 °C, ε a constante dielétrica e n_1 o índice de refração do líquido.

Devido à dificuldade de encontrar tais parâmetros para grande parte dos compostos, pode-se simplificar o cálculo utilizando a expressão desenvolvida por Beerbower (citada por Kolenske, 1995):

$$\delta_P = \frac{37,4}{(V)^{\frac{1}{2}}} (\mu) \quad \text{Equação 44}$$

Já o parâmetro de ligação de hidrogênio, δ_H , assim como δ_P , foi estimado por Hansen por meio da tentativa e erro. Posteriormente, Hansen e Skaarup (1967) adotaram um valor de $500 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ para a energia de ligação de hidrogênio de cada grupo OH presente na molécula, como sugerido por Pimentel (1960), resultando na estimativa de δ_H pela Equação 45.

$$\delta_H = \sqrt{\frac{5000N}{V_M}} \quad \text{Equação 45}$$

Na qual N representa o número de grupos OH e V_M o volume molar do solvente em ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) a 25°C .

Para uma mistura, como no caso do solvente misto de interesse neste projeto, por exemplo, calculam-se os PSHs por meio das frações volumétricas ou mássicas (w_i) que foram adicionadas à mistura (HANSEN, 2004). As Equações 46, 47 e 48 possibilitam o cálculo dos PSHs para mistura de solventes.

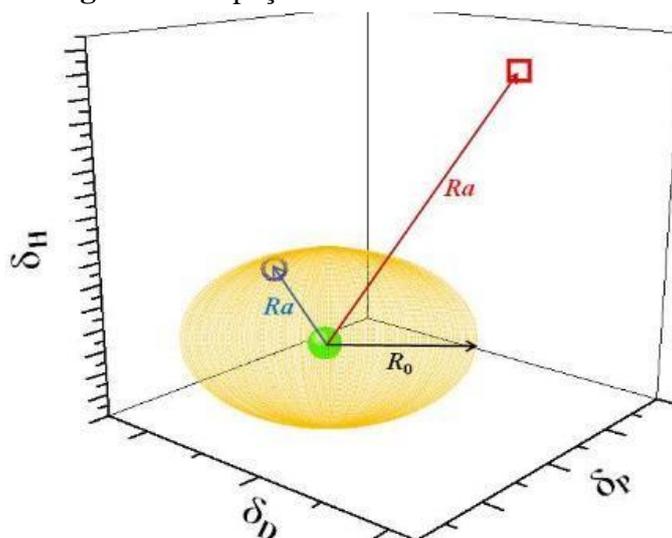
$$\delta_D^{Mistura} = \sum_{i=1}^n \delta_{di} w_i \quad \text{Equação 46}$$

$$\delta_P^{Mistura} = \sum_{i=1}^n \delta_{Pi} w_i \quad \text{Equação 47}$$

$$\delta_H^{Mistura} = \sum_{i=1}^n \delta_{Hi} w_i \quad \text{Equação 48}$$

Por meio desses três parâmetros de solubilidade pode-se definir um espaço tridimensional, com raio R_0 , denominado de espaço de Hansen, o qual está ilustrado na Figura 13. Nesta Figura, o soluto encontra-se no centro da esfera e o raio R_0 é estabelecido de forma que apenas os solventes que são capazes de solubilizar o soluto localizam-se dentro da esfera. Deste modo, para verificar se determinado solvente se encontra dentro dos limites estabelecidos pela esfera de solubilidade deve-se calcular a distância entre as coordenadas do soluto e do solvente, denominada de R_a (HANSEN, 2004).

Figura 13. Espaço tridimensional de Hansen.



Fonte: BATISTA (2014).

Quando os compostos de interesse apresentam valores de PSHs próximos ou semelhantes, quer dizer que a distância soluto-solvente (R_a) é menor que o R_0 e que a mesma tende a zero. Portanto, o soluto e o solvente, ou a mistura de solventes, possuem grande afinidade entre si.

O cálculo da distância soluto-solvente (R_a) pode ser realizado por meio da Equação 49.

$$Ra^2 = 4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2 \quad \text{Equação 49}$$

Solutos e solventes que apresentam valores semelhantes de parâmetros de solubilidade são miscíveis. Conseqüentemente, substâncias com valores significativamente distintos não são compatíveis. Sendo assim, os PSHs tornam-se um método eficiente de classificação de solubilidade para compostos químicos (BATISTA, 2014).

A razão existente entre a distância soluto-solvente, R_a , e o raio da esfera, R_0 , reflete a energia relativa (RED), a qual consiste em um parâmetro extremamente útil, sendo que o raio da esfera de solubilidade do material oleaginoso de interesse (óleo de soja) pode ser calculado por meio da Equação 50. Quando a RED se iguala à 0, não há diferença energética entre o soluto e o solvente analisado. Se a RED assumir um valor menor que 1, este indica alta afinidade, ou seja, alta solubilidade entre as substâncias. Entretanto, valores superiores a 1 indicam falta de afinidade e, conseqüentemente, baixa solubilidade (ACEVEDO et al., 2010).

$$R_0 = \sqrt{4 \cdot (\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2)} \quad \text{Equação 50}$$

Há uma grande variedade de solventes cujos PSHs foram obtidos conforme apresentado pelo método de Hansen e encontram-se disponíveis na literatura. Entretanto, para alguns compostos não se encontram PSHs disponíveis na literatura. Sendo assim, alguns autores apresentam uma alternativa à metodologia proposta por Hansen para estimativa destes parâmetros de solubilidade, como o método de contribuição de grupos.

2.4.1 Método de contribuição de grupos para estimativa dos parâmetros de solubilidade

Dunkel (1928) determinou que ΔH_{vap} (variação da entalpia de vaporização) pode ser representado pela Equação 51. Para tanto, o autor considerou a energia coesiva como sendo uma propriedade aditiva para compostos de baixa massa molecular. Sendo assim, derivou o método de contribuição de grupos para a energia coesiva de líquidos à temperatura ambiente.

$$\Delta H_{vap} = \sum \Delta H_i \quad \text{Equação 51}$$

Na qual $\sum \Delta H_i$ corresponde a contribuição de i átomos ou grupos para a entalpia molar de vaporização.

Deste modo, pode-se expressar o parâmetro de solubilidade como:

$$\delta = \left[\left(\frac{\sum \Delta H_i}{V} \right) - \left(\frac{RT}{V} \right) \right]^{1/2} \quad \text{Equação 52}$$

Compostos orgânicos puros podem ter seus parâmetros de solubilidade estimados pelo método proposto por Hoftyzer e van Krevelen. Desta forma, as Equações 53, 54 e 55 correspondem, respectivamente, às estimativas de δ_D , δ_P e δ_H (STEFANIS; PANAYIOTOU, 2008):

$$\delta_D = \frac{\sum F_{Di}}{V} \quad \text{Equação 53}$$

$$\delta_P = \frac{\sqrt{\sum F_{Pi}^2}}{V} \quad \text{Equação 54}$$

$$\delta_H = \frac{\sqrt{\sum E_{Hi}}}{V} \quad \text{Equação 55}$$

Sendo que F_{Di} corresponde às contribuições de grupo para o componente de dispersão F_D ; F_{Pi} são as contribuições de grupo para o componente polar F_P ; e E_{Hi} corresponde à energia de ligação de hidrogênio por grupo estrutural i .

Quando houver dois grupos polares idênticos dispostos em posição simétrica, o valor de δ_P , calculado através da Equação 54, deve ser multiplicado por um fator de simetria de 0,5 para um plano de simetria e 0,25 quando houver dois planos de simetria. Compostos com mais de dois planos de simetria possuem um fator de simetria igual a 0 (VAN KREVELEN, 1990).

2.4.2 Metodologia de contribuição de grupos para estimativa de PSHs

A metodologia de contribuição de grupos foi adotada na presente dissertação de mestrado visando principalmente obter os valores dos PSHs de compostos cujos parâmetros experimentais de solubilidade não estão disponíveis na literatura.

Stefanis e Panayiotou (2008) desenvolveram um método capaz de prever as propriedades de compostos orgânicos que possuem estruturas químicas complexas, os quais são significativamente importantes para as indústrias química, bioquímica, farmacêutica e de alimentos, como multi-anéis, heterocíclicos e aromáticos. As previsões são exclusivamente baseadas na estrutura molecular dos compostos, não havendo a necessidade de obter dados experimentais. Sendo assim, sua aplicação permite uma seleção mais confiável de solventes, predizendo sua interação (capacidade de solubilização) com o soluto de interesse.

No método de Stefanis e Panayiotou (2008), os compostos orgânicos tem sua estrutura molecular descrita utilizando dois tipos de grupos funcionais, sendo eles:

- Grupos de primeira ordem (grupos UNIFAC - *Universal Functional-group Activity Coefficient*), os quais são responsáveis por descrever a base estrutural molecular dos compostos;
- Grupos de segunda ordem, que se baseiam na teoria de conjugação, encarregados de dar um significado físico para o método, sendo essa uma grande vantagem em relação aos outros métodos de contribuição de grupos. Além disso, sua presença na estrutura molecular do composto resulta em uma melhor precisão das previsões.

A definição dos grupos de segunda ordem baseia-se na teoria da estrutura ABC (*Contributions of Atoms and Bonds to the Properties of Conjugates*). Esta teoria representa cada composto como um híbrido de muitas formas conjugadas, sendo que se considera toda forma conjugada como uma estrutura com ordem-inteira e carga inteira de átomos (STEFANIS et al., 2004).

Conjugado dominante é a forma do conjugado covalente, e as formas iônicas são os conjugados recessivos, os quais são gerados por meio da utilização de um operador conjugado. Desta forma, quando se tem um operador conjugado sendo aplicado sobre um conjugado dominante pode ocorrer a geração de uma série de conjugados recessivos. Operadores conjugados são formados por subcadeias com duas ou três ligações, como O=C-C ou C-C-C-H (STEFANIS et al., 2004).

Segundo Stefanis e Panayiotou (2008), a determinação dos grupos de segunda ordem deve-se basear nos princípios apresentados a seguir:

- (I) A estrutura de um grupo de segunda ordem deve incorporar subcadeias distintas de pelo menos um operador de conjugação. Por exemplo: o grupo de segunda ordem CH_3COCH_2 incorpora os operadores O=C-C, O=C-C-H e C-C-C-H;
- (II) Grupos de primeira ordem adjacentes devem formar a estrutura de um grupo de segunda ordem. No exemplo do CH_3COCH_2 , tem-se o $\text{CH}_3\text{CO-}$ e o $\text{CH}_2\text{-}$ como grupos de primeira ordem, lembrando que devem ter o menor tamanho possível;
- (III) Grupos de segunda ordem baseados em operadores comuns devem ser igualmente tratados. Por exemplo: $\text{CH}_n=\text{CH}_m\text{-CH}_p=\text{CH}_k$ $\{n, k, p, m \in (002)\}$ representam os grupos de segunda ordem obtidos pelo operador C=C-C=C;
- (IV) Um princípio fundamental na contribuição de grupos é que o desempenho dos grupos de segunda ordem é independente da molécula aonde o grupo se encontra.

Para identificação dos grupos de segunda ordem, Stefanis et al. (2004) propõem seguir os passos subsequentes:

- A) Identificar todos os grupos de primeira ordem presente na estrutura molecular do composto;
- B) Definir as possíveis subestruturas de dois ou três grupos adjacentes de primeira ordem;
- C) Identificar os operadores de ligações duplas e triplas nas subestruturas;
- D) Estimar a energia do operador de conjugação das subestruturas, pelo método de adição de energia de todos os operadores de conjugação;
- E) Identificar as subestruturas com maior energia de conjugação.

O valor de cada propriedade de uma estrutura molecular pode ser calculado através da equação básica a seguir:

$$f(x) = \sum_i N_i C_i + w \sum_i M_j D_j \quad \text{Equação 56}$$

Na qual C_i é a contribuição de grupo de primeira ordem do tipo i que aparece N_i vezes no composto; D_j é a contribuição dos grupos de segunda ordem do tipo j que aparece M_j vezes no composto; $f(x)$ consiste em uma simples equação de propriedade x , selecionada após o estudo de suas propriedades físico-químicas e termodinâmicas; e w é a constante igual a 0 para compostos que não possuem grupos de segunda ordem, e igual a 1 para compostos com grupos de segunda ordem.

Para a determinação dos PSHs pelo método de Stefanis-Panayiotou (2008), tem-se as seguintes equações:

$$\delta_D = (\sum_i N_i C_i + w \sum_i M_j D_j + 17,3231) MPa^{(\frac{1}{2})} \quad \text{Equação 57}$$

$$\delta_P = (\sum_i N_i C_i + w \sum_i M_j D_j + 7,3548) MPa^{(\frac{1}{2})} \quad \text{Equação 58}$$

$$\delta_H = (\sum_i N_i C_i + w \sum_i M_j D_j + 7,9793) MPa^{(\frac{1}{2})} \quad \text{Equação 59}$$

As equações referentes ao parâmetro polar (Equação 58) e a ligação de hidrogênio (Equação 59) são válidas apenas para os compostos que apresentam parâmetros maiores que 3 MPa^(1/2). Quando se tem valores de δ_P e δ_H inferiores a 3 MPa^(1/2), as equações adotadas são as seguintes:

$$\delta_P = (\sum_i N_i C_i + w \sum_i M_j D_j + 2,7467) MPa^{(\frac{1}{2})} \quad \text{Equação 60}$$

$$\delta_H = (\sum_i N_i C_i + w \sum_i M_j D_j + 1,3720) MPa^{(\frac{1}{2})} \quad \text{Equação 61}$$

Em um estudo posterior, Stefanis e Panayiotou (2012) concluíram que é possível obter um melhor ajuste dos dados experimentais de δ quando é utilizada uma versão polinomial da Equação 57, devido uma soma inferior do quadrado dos erros entre os valores experimentais e estimados, resultando, portanto, em maior precisão quando comparamos com a versão linear da Equação 57.

$$\delta_D = (\sum_i N_i C_i + w \sum_i M_j D_j + 959,11)^{0,4126} MPa^{(\frac{1}{2})} \quad \text{Equação 62}$$

No mesmo trabalho, os autores realizaram alterações significativas nos valores de cada contribuição de grupos, assim como nas equações para os cálculos dos PSHs (Equações 62, 63, 64, 65 e 66).

$$\delta_P = (\sum_i N_i C_i + w \sum_i M_j D_j + 7,6134) MPa^{(\frac{1}{2})} \quad \text{Equação 63}$$

$$\delta_H = (\sum_i N_i C_i + w \sum_i M_j D_j + 7,7003) MPa^{(\frac{1}{2})} \quad \text{Equação 64}$$

$$\delta_P^* = (\sum_i N_i C_i + w \sum_i M_j D_j + 2,6560) MPa^{(\frac{1}{2})} \quad \text{Equação 65}$$

$$\delta_H^* = (\sum_i N_i C_i + w \sum_i M_j D_j + 1,3720) MPa^{(\frac{1}{2})} \quad \text{Equação 66}$$

As Equações 62 a 64 são válidas para os compostos com valores e parâmetros superiores a 3 MPa^(1/2) enquanto as Equações 65 e 66 são válidas para os compostos com parâmetro inferior a 3 MPa^(1/2).

Segundo os autores, tal método de contribuição de grupos para a estimativa dos PSHs apresenta vantagens em relação aos demais métodos existentes, como:

- Encontram-se diretamente os PSHs, usando apenas uma equação simples para cada parâmetro;
- Não há a necessidade de dados experimentais para realizar as estimativas;
- O número elevado de grupos de primeira e de segunda ordens garante a predição dos PSHs para uma grande quantidade de compostos orgânicos, incluindo aqueles com estrutura molecular complexa.

3 OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

A partir das informações apresentadas, a presente dissertação de mestrado teve como objetivo principal o estudo da solubilidade e das propriedades físicas de sistemas compostos por óleo de soja, etanol absoluto e álcoois superiores como cossolventes, em especial n-butanol e álcool isoamílico.

Com esta finalidade, as atividades realizadas se concentraram em:

- Estudo da solubilidade entre os componentes dos sistemas através da metodologia de Hansen;
- Determinação de curvas binodais para os sistemas ternários compostos por óleo de soja + etanol absoluto + cossolvente (n-butanol ou álcool isoamílico) por meio do método de Ponto de Névoa, nas temperaturas de 25, 40 e 55 °C;
- Estudo das propriedades físicas das misturas binárias compostas por etanol absoluto + n-butanol e etanol absoluto + álcool isoamílico), nas temperaturas de 20 a 70 °C;
- Estudo das propriedades físicas dos sistemas ternários compostos por óleo de soja + etanol absoluto + cossolvente (n-butanol ou álcool isoamílico), nas temperaturas de 25, 40 e 55 °C;
- Descrição matemática das propriedades físicas através de modelos empíricos.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e equipamentos

4.1.1 Reagentes

Foram utilizados como insumos/reagentes:

- Óleo de soja refinado comercial (Liza, Cargill, Brasil);
- Etanol absoluto P.A. (pureza > 99,5 %, CAS 64-17-5, Synth, Brasil);
- n-Butanol (pureza \geq 98,8 %, CAS 71-36-3, Merck, Alemanha);
- Álcool isoamílico (pureza \geq 99,5 %, CAS 123-51-3, Sigma-Aldrich, EUA);
- n-Hexano P.A. (CAS 110-54-3, Synth, Brasil);
- Fenolftaleína P.A.-A.C.S. (CAS 77-09-08, Synth, Brasil);
- Solução Karl Fischer isenta de piridina (eficiência de 4,5 a 5,5 mg solução/mL água, Sigma-Aldrich, EUA);
- Clorofórmio (CAS 67-66-3, Synth, Brasil);
- Metanol (pureza \geq 99,9 %, CAS 67-56-1, Merck, Alemanha);
- Éter etílico (CAS 60-29-7, Synth, Brasil);
- Hexanol (pureza \geq 98 %, CAS 111-27-3, Merck, Alemanha);
- Biftalato de potássio P.A. (CAS 877-24-7, JTBaker, EUA);
- Hidróxido de sódio (pureza \geq 97 %, CAS 1310-73-2, Merck, Alemanha);
- Mistura de padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos (Supelco 37 Component FAME Mix, EUA);
- Padrão interno tridecanoato de metila C13:0 (pureza \geq 98 %, CAS 79-20-9, Sigma-Aldrich, EUA).

4.1.2 Equipamentos

Os seguintes equipamentos foram utilizados na execução dos experimentos:

- Células de equilíbrio em vidro pyrex (FGG, Brasil);
- Banho termostático digital (Tecnal, modelo TE-184, Brasil);
- Balança analítica eletrônica (0,0001 g, Adam, modelo PW254, EUA);
- Agitador magnético (Heildolph, modelo MR Hei-Tec, Alemanha);
- Titulador Karl Fischer (Metrohm, modelo 787 KF Titrino, Suíça);
- Bureta automática (Metrohm, modelo Dosimat 775, Suíça);
- Deionizador de água (Millipore, modelo Direct-Q3);
- Cromatógrafo gasoso (Shimadzu, modelo GC2010 AF, Japão) com injetor automático (Shimadzu, modelo AOC 20i, Japão);
- Viscosímetro Stabinger (Anton Paar, modelo SVM 3000, Austria).

4.1.3 Materiais diversos

- Vidrarias: béqueres, frascos, balões volumétricos, placas de Petri, dentre outros;
- Termômetro (Incoterm, Brasil);
- Seringas e agulhas para amostragem;
- Veda rosca;
- Gases especiais para cromatografia gasosa (ar sintético, hélio, hidrogênio);
- Vials para cromatografia gasosa;
- Tubos de polipropileno (Corning, EUA).

4.2 Metodologias

4.2.1 *Caracterização do óleo de soja*

4.2.1.1 Determinação da composição em ácidos graxos

O óleo de soja comercial foi caracterizado em termos de composição em ácidos graxos através de cromatografia gasosa de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) de acordo com os métodos oficiais AOCS Ce 1-62 e Ce 2-66 (1998).

A análise de cromatografia gasosa foi realizada em um cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama (GC/FID) equipado com um injetor automático, nas seguintes condições experimentais: coluna capilar (fase bis-cianopropil siloxano), 0,20 μm , 100 m \times 0,25 mm i.d.; hélio como gás de arraste a uma taxa de 0,74 mL \cdot min $^{-1}$; temperatura de injeção de 250 °C; temperatura de coluna de 140 °C, por 5 min, seguida por um acréscimo de 100 °C a uma taxa de 4 °C \cdot min $^{-1}$, sendo posteriormente mantida a 240 °C por 15 min; temperatura de detecção de 260 °C; e volume de injeção de 1,0 μL .

Os FAMES foram identificados por meio de comparação com padrões externos adquiridos da Supelco. A quantificação foi baseada nas razões de área de cada ácido graxo para a área do padrão interno, tridecanoato de metila (C13:0), usando os fatores de correção de resposta do detector de ionização de chama e a conversão de ésteres metílicos de ácidos graxos.

4.2.1.2 Provável composição em triacilgliceróis

A provável composição em triacilgliceróis (TAGs) foi estimada com base na composição em ácidos graxos do óleo de soja refinado, de acordo com a metodologia proposta por Antoniosi Filho et al. (1995) (adaptada para o software Matlab® por Roberta Ceriani), a qual possibilitou o cálculo da massa molar média do óleo vegetal.

4.2.1.3 Determinação do teor de ácidos graxos livres (AGL)

A acidez livre do óleo de soja refinado foi determinada utilizando-se a massa molar média dos ácidos graxos livres (AGL) calculada. Fez-se uso de uma bureta

automática, sendo a titulação realizada com solução etanólica de NaOH 0,01 M pelo método a frio 2201 da IUPAC (1979) modificado.

A percentagem de acidez livre na amostra de óleo de soja foi calculada conforme a Equação 67.

$$AGL(\%) = \frac{MM \cdot N_{NaOH} \cdot V}{M \cdot 10} \quad \text{Equação 67}$$

Sendo MM, a massa molar média dos AGL ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$); N_{NaOH} , a normalidade da solução de NaOH ($\text{eq} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$); V, o volume de NaOH gasto na titulação (mL); e M, a massa de amostra (g).

4.2.1.4 Teor de água

O teor de água do óleo de soja foi determinado por titulação Karl Fischer pelo método oficial Ca 2e-84 (AOCS, 1998). A Equação 68 permitiu o cálculo da percentagem mássica de água presente no óleo de soja refinado.

$$\text{Água}(\%) = \frac{V_{KF} \cdot \text{Título}_{KF}}{M \cdot 100} \quad \text{Equação 68}$$

Na qual, V_{KF} é o volume de solução Karl Fischer gasto na titulação (mL); e M é a massa de amostra (g).

4.2.2 Caracterização dos álcoois puros

Os álcoois puros utilizados no presente trabalho (etanol absoluto, n-butanol e álcool isoamílico) foram caracterizados quanto aos respectivos teores de água segundo a metodologia descrita no item 4.2.1.4.

Em adição, a densidade e viscosidade dinâmica destes mesmos álcoois foram determinadas utilizando-se o equipamento Stabinger Viscosimeter. As amostras (aproximadamente 2,5 mL) foram injetadas diretamente no equipamento previamente calibrado com óleo APS3 (Reino Unido), que após estabilização na temperatura desejada ($\pm 0,005 \text{ }^\circ\text{C}$) forneceu o resultado direto da massa específica, em $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($\pm 0,0002$) e da viscosidade dinâmica, em $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ($\pm 0,0001$). O equipamento possui faixas de medição de

densidade entre 0,65 a 3,0 g·cm⁻³, e de análise de viscosidade dinâmica, entre 0,3 a 20.000 mPa·s.

4.2.3 *Determinação das propriedades físicas de misturas binárias*

Dados experimentais de densidade e viscosidade dinâmica de misturas binárias compostas por etanol + n-butanol e etanol + álcool isoamílico foram obtidos em triplicata de acordo com a metodologia descrita no item 4.2.2.

A preparação das misturas binárias foi realizada com a adição, em massa, de ambos os componentes, em um tubo de centrífuga de polipropileno com tampa, partindo de etanol puro e variando com adições de 10 % em massa dos cossolventes até seus valores máximos, ou seja, n-butanol ou álcool isoamílico puros.

As misturas foram preparadas em duplicata e mantidas em banho termostático até a determinação das propriedades físicas nas temperaturas de 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0; e 70,0 ($\pm 0,1$) °C.

4.2.4 *Determinação das curvas binodais*

Com o objetivo de delimitar a região de miscibilidade de sistemas ternários compostos por óleo de soja + etanol + n-butanol e óleo de soja + etanol + álcool isoamílico, curvas binodais foram determinadas nas temperaturas de 25,0; 40,0; e 55,0 ($\pm 0,1$) °C a partir do método de Ponto de Névoa.

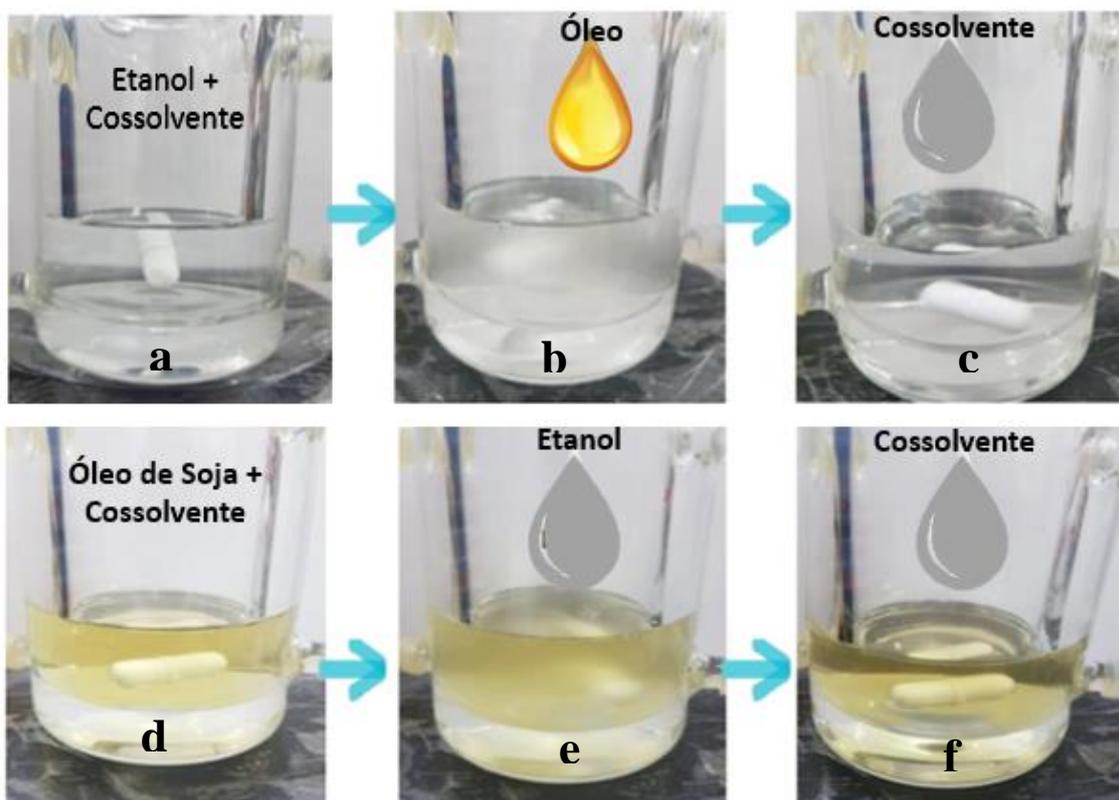
A determinação dos pontos que compõem a extensão da curva binodal foi realizada em célula de equilíbrio de vidro *Pyrex* de 50 mL encamisada, similar à utilizada por Toda et al. (2021), conectada a um banho termostático para manutenção de temperatura constante no valor pré-determinado. A massa de cada componente foi mensurada em balança analítica e a mistura permaneceu sob agitação magnética constante de 500 rpm durante todo o experimento, o qual variou de 10 a 20 min dependendo da mistura em análise. A célula foi selada para prevenir perdas de massa por evaporação.

Para determinação experimental dos pontos correspondentes à linha de base da curva de solubilidade na região diluente (rica em óleo de soja, fase oleosa) adicionaram-se quantidades conhecidas de óleo de soja na célula de equilíbrio, e gotejou-se o etanol até o sistema apresentar turbidez. Para determinação do ponto na região solvente (rica em

etanol, fase solvente), o óleo de soja foi o componente gotejado em determinada quantidade de etanol.

A Figura 14 permite visualizar a obtenção experimental de um ponto da curva binodal para cada uma das fases (diluyente e solvente).

Figura 14. Obtenção de pontos da curva binodal para fase solvente (a, b, c) e fase diluyente (d, e, f).



Fonte: Própria Autoria.

Para determinação experimental dos pontos na região da fase solvente, preparou-se uma mistura de etanol com teores de 2,5; 5; 10; 15; 20; e 30 %, em massa, de cossolvente (n-butanol ou álcool isoamílico), garantindo a miscibilidade total da mistura (Figura 14a). Assim que a temperatura do sistema atingiu o valor desejado, mensurada com o auxílio de um termômetro, iniciou-se o gotejamento do óleo de soja através de uma seringa até a verificação da turbidez do sistema (Figura 14b). Notado o surgimento do ponto de névoa e a manutenção da turbidez por cerca de 5 min, a adição de óleo foi interrompida, mensurando-se a quantidade gotejada a partir da pesagem da seringa.

O mesmo procedimento foi realizado para determinação dos pontos na fase oleosa. Neste caso, a mistura inicial foi composta por óleo de soja adicionado de cossolvente nos mesmos teores que os estudados na fase solvente (de 2,5 a 30 %, em massa) (Figura 14d) e o componente gotejado até a turbidez do sistema (Figura 14e) foi o etanol.

Em seguida, com o objetivo de determinar as propriedades físicas de ambas as fases (solvente e diluente), adicionaram-se aproximadamente três gotas do cossolvente ao sistema, de modo que ele retornasse à região monofásica (Figuras 14c e 14f). Desta forma, foi possível medir a densidade (ρ , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) e a viscosidade dinâmica (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$) de cada ponto experimental da curva binodal conforme descrito no item 4.2.2, em triplicata, nas temperaturas de 25,0; 40,0; e 55,0 ($\pm 0,1$) °C.

É válido ressaltar que cada ponto experimental da curva binodal foi determinado ao menos em duplicata e que as alíquotas retiradas para determinação das propriedades físicas estavam completamente miscíveis, ou seja, representavam fases totalmente homogêneas.

4.2.5 Parâmetros de solubilidade de Hansen (PSH)

Os parâmetros de solubilidade de Hansen (PSHs) dos álcoois foram calculados de modo a estipular o nível de interação existente entre etanol, n-butanol e álcool isoamílico e o óleo de soja.

Como visto anteriormente no item 2.4, a metodologia de Hansen propõe a utilização de frações volumétricas ou mássicas (w_i) para realização do cálculo dos PSHs para uma mistura de solventes (Equações 46, 47 e 48), levando em consideração três interações moleculares existentes, sendo elas as interações não polares (δ_D), dipolo moleculares (δ_P) e pontes de hidrogênio (δ_H), expressas em $\text{MPa}^{1/2}$.

4.2.5.1 Cálculo da distância soluto-solvente (R_a)

Após a obtenção dos valores dos PSHs para os componentes de interesse, valores da literatura para óleo de soja (BATISTA, 2014), etanol (HANSEN, 1967) e componentes do óleo fúsel, exceto o álcool amílico ativo (HANSEN, 1967), bem como da estimativa por contribuição de grupos (item 2.5.2) para todos os álcoois constituintes do óleo fúsel (álcool isoamílico, amílico ativo, isobutanol, n-butanol, pentanol, n-propanol, etanol e

metanol), foi possível calcular a distância soluto-solvente (Ra) conforme a Equação 49 (item 2.5), na qual os subíndices 1 e 2 referem-se ao soluto e ao solvente, respectivamente.

4.2.6 Descrição matemática das propriedades físicas dos sistemas binários e ternários

Valores experimentais de densidade dos sistemas binários e ternários foram estimados através da Regra de Mistura Simples (Equação 69), tanto em fração mássica quanto em fração molar.

$$\rho^{calc}(kg \cdot m^{-3}) = \sum_{i=1}^N c_i \cdot \rho_i \quad \text{Equação 69}$$

Na qual, c_i é a fração mássica (w_i) ou molar (x_i) do componente i , N é o número de componentes da mistura e ρ_i é a densidade do componente i puro.

Como forma de avaliar a complexidade das misturas, calculou-se o volume molar em excesso (V^E , $cm^3 \cdot mol^{-1}$), por meio da Equação 70. Para tanto, levou-se em consideração que valores baixos de V^E estão relacionados a pequenos desvios relativos médios para densidade calculada pela RMS (GONÇALVES et al., 2018).

$$V^E(cm^3 \cdot mol^{-1}) = \sum_{i=1}^N x_i \cdot M_i \cdot \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_i} \right) \quad \text{Equação 70}$$

Onde N representa o número total de componentes do sistema, x_i é a fração molar do componente i , M_i é a massa molar do componente i , ρ é a densidade da mistura e ρ_i é a densidade do componente i puro.

O comportamento da viscosidade dinâmica dos solventes mistos (etanol + n-butanol e etanol + álcool isoamílico) em função da temperatura foi descrito através da equação de Arrhenius (Equação 71) em sua forma linearizada (Equação 72) conforme sugerido por Giap (2010).

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R \cdot T}\right) \quad \text{Equação 71}$$

$$\ln(\eta) = \ln(\eta_0) + \left(\frac{-Ea}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Equação 72}$$

Nas quais, E_a corresponde à energia de ativação de fluxo, R representa a constante universal dos gases ideais ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K), η é a viscosidade ($\text{mPa}\cdot\text{s}$) e η_0 a constante pré-exponencial.

Os resultados médios provenientes dos cálculos de energia de ativação, realizados ao menos em duplicata para cada sistema ternário, foram analisados estatisticamente. Utilizou-se o teste de médias, com nível de significância de 5 %, com o auxílio do *software* R® (versão 4.2.3 Shortstop Beagle, R Foundation for Statistical Computing) para comparação entre os resultados provenientes dos dois solventes. Para comparação entre os teores de cossolvente adicionados ao etanol, utilizou-se o teste de Duncan (DUNCAN, 1955), com o auxílio do *software* SAS® (versão 9.4, SAS Institute Inc., EUA), com nível de significância de 5 %.

Em relação aos sistemas binários e ternários, valores experimentais de viscosidade dinâmica foram descritos pela regra de Kay modificada (Equação 73), bem como pelo modelo de Kendall e Monroe (Equação 74; KENDALL e MONROE, 1917). Ainda, estes dados experimentais foram utilizados no ajuste de parâmetros de interação do modelo de Grunberg-Nissan (Equação 75), tanto para composições em fração mássica quanto em fração molar. Embora este último modelo originalmente tenha sido desenvolvido para o cálculo da viscosidade a partir de frações molares, alguns estudos reportam também descrições para composições em fração mássica (GONÇALVES et al., 2018; MIKSK et al., 2018; FLORIDO et al., 2020; MONDAL et al., 2020).

$$\ln \eta^{calc} = \sum_{i=1}^N c_i \cdot \ln (\eta_i) \quad \text{Equação 73}$$

$$(\eta^{calc})^{1/3} = \sum_{i=1}^N c_i \cdot (\eta_i)^{1/3} \quad \text{Equação 74}$$

$$\ln \eta^{calc} = \sum_{i=1}^N c_i \cdot \ln \eta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N c_i \cdot c_j \cdot G_{ij} \quad \text{Equação 75}$$

Nas Equações 73, 74 e 75, o termo η refere-se à viscosidade dinâmica do sistema, c_i e c_j são as frações mássicas (w_i e w_j) ou molares (x_i e x_j) dos componentes i ou j , η_i a viscosidade dinâmica do componente i , N o número de componentes na mistura e G_{ij} representa o parâmetro de interação binária do modelo de Grunberg-Nissan.

Vale ressaltar que os parâmetros de interação binária do modelo de Grunberg-Nissan (G_{ij}) foram ajustados aos dados experimentais utilizando o *software* SAS® (versão 9.4, SAS Institute Inc., Cary, NC, USA), com rotina de cálculo PROC NLIN e método de

ajuste não linear (Marquardt ou Newton-Raphson, dependendo da condição avaliada, os quais estão devidamente identificados no banco de dados). A significância dos parâmetros de interação foi avaliada por meio de inferência estatística (teste de hipóteses) pelo software (MORADI et al., 2014).

As propriedades físicas determinadas para os sistemas ternários foram também utilizadas para o ajuste de parâmetros do modelo de Jouyban-Acree (Equação 76) em fração mássica e molar (WAN et al., 2014). Na equação 76, $\gamma_{m,T}$ representa a densidade ou a viscosidade da mistura em determinada temperatura absoluta T (K); $\gamma_{1,T}$, $\gamma_{2,T}$ e $\gamma_{3,T}$ representam as propriedades físicas dos compostos puros 1, 2 e 3 à temperatura absoluta T (K), respectivamente; c_1 , c_2 e c_3 simbolizam as frações mássicas (w_1 , w_2 e w_3) ou molares (x_1 , x_2 e x_3) de cada componente; e A_j , B_j , C_j e D_j são os parâmetros de interação do modelo.

$$\ln\gamma_{m,T} = c_1 \ln\gamma_{1,T} + c_2 \ln\gamma_{2,T} + c_3 \ln\gamma_{3,T} + c_1 c_2 \sum_{j=0}^2 \left[\frac{A_j (c_1 - c_2)^j}{T} \right] + c_1 c_3 \sum_{j=0}^2 \left[\frac{B_j (c_1 - c_3)^j}{T} \right] + c_2 c_3 \sum_{j=0}^2 \left[\frac{C_j (c_2 - c_3)^j}{T} \right] + c_1 c_2 c_3 \sum_{j=0}^2 \left[\frac{D_j (c_1 - c_2 - c_3)^j}{T} \right] \quad \text{Equação 76}$$

Cada parâmetro do modelo de Jouyban-Acree foi avaliado para determinar se sua contribuição era significativa. Para tanto, as constantes do modelo foram submetidas a uma regressão de análise de mínimos quadrados, considerando-se um nível de significância de 5 %, utilizando-se o *software* Origin® (versão 2022b, OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA). Para isso ($\ln \rho_{m,T} - c_1 \ln \rho_{1,T} - c_2 \ln \rho_{2,T} - c_3 \ln \rho_{3,T}$) ou ($\ln \eta_{m,T} - c_1 \ln \eta_{1,T} - c_2 \ln \eta_{2,T} - c_3 \ln \eta_{3,T}$) foram graficados contra $(c_1 c_2)/T$, $c_1 c_2 ((c_1 - c_2)/T)$, $c_1 c_2 ((c_1 - c_2)^2/T)$, $(c_1 c_3)/T$, $c_1 c_3 ((c_1 - c_3)/T)$, $c_1 c_3 ((c_1 - c_3)^2/T)$, $(c_2 c_3)/T$, $c_2 c_3 ((c_2 - c_3)/T)$, $c_2 c_3 ((c_2 - c_3)^2/T)$, $(c_1 c_2 c_3)/T$, $c_1 c_2 c_3 ((c_1 - c_2 - c_3)/T)$, e $c_1 c_2 c_3 ((c_1 - c_2 - c_3)^2/T)$, sem o coeficiente linear, para densidade e viscosidade, respectivamente (WAN et al., 2014).

Após a exclusão dos parâmetros não significativos do modelo ($p > 0,05$), os demais foram ajustados aos dados experimentais pelo *software* SAS® (versão 9.4, SAS Institute Inc., Cary, NC, USA), com rotina de cálculo PROC NLIN e método de ajuste não linear (Marquardt ou Newton-Raphson, dependendo da condição avaliada, sendo identificados no banco de dados). A significância dos parâmetros de interação foi avaliada

por meio de inferência estatística (teste de hipótese), realizada pelo próprio *software* (MORADI et al., 2014).

A capacidade de cada um dos modelos estudados em descrever os dados experimentais obtidos para os sistemas binários e ternários foi determinada a partir do cálculo dos desvios relativos médios (Δ) entre as propriedades físicas experimentais e calculadas, conforme a Equação 77.

$$\Delta\% = \frac{100}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{|y_i^{exp} - y_i^{calc}|}{y_i^{exp}} \quad \text{Equação 77}$$

Onde y pode ser assumido como densidade (ρ) ou viscosidade dinâmica (η), N é o número total de dados experimentais e os sobrescritos exp e $calc$ correspondem às propriedades físicas experimentais e calculadas pelos modelos matemáticos, respectivamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do óleo de soja e dos álcoois puros

No presente trabalho foram estudadas misturas binárias de álcoois (etanol + n-butanol e etanol + álcool isoamílico) e sistemas ternários compostos por óleo de soja refinado comercial, adquirido em mercado local, e etanol absoluto junto à um cossolvente alcoólico de cadeia superior, n-butanol ou álcool isoamílico. Neste contexto, a Tabela 9 apresenta estes compostos, junto ao número de registro CAS, fornecedor e pureza experimental.

A caracterização do óleo de soja em termos da composição em ácidos graxos encontra-se na Tabela 10. Nota-se que o ácido graxo saturado majoritário é o ácido palmítico (aproximadamente 11 %), sendo que os ácidos oleico e linoleico representam os ácidos graxos insaturados principais, constituindo aproximadamente 26 e 53 % da composição do óleo de soja, respectivamente. Em adição, verifica-se que o perfil, índice de iodo e a razão entre os teores de ácidos graxos saturados e insaturados são consistentes com a literatura (FIRESTONE, 2006).

Tabela 9. Informações relevantes sobre os compostos puros utilizados no presente trabalho.

Componentes/ Numeração	Fórmula Química	Massa Molar (g·mol ⁻¹)	Pureza informada pelo fabricante (% mássica) ^b	Pureza experimental (% mássica)	Ponto normal de Ebulição (°C)
Óleo de soja (1)	-	872,60 ^a	-	99,89 ± 0,01	-
Etanol Absoluto (2)	CH ₃ CH ₂ OH	46,07	99,5	99,75 ± 0,03 ^c	78,35 ^d
n-Butanol (3)	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	74,12	≥99,5	99,90 ± 0,01 ^c	117,7 ^d
Álcool Isoamílico (4)	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂ OH	88,15	≥98,8	99,55 ± 0,02 ^c	132 ^d

^a Massa molar média estimada através da metodologia sugerida por Antoniosi Filho et al. (1995); ^b Pureza determinada com base na acidez livre e teor de água. Acidez livre do óleo de soja, 0,04 ± 0,01%, determinada através de titulação com solução de NaOH. Teor de água do óleo de soja, 0,08±0,01%, determinada por titulação Karl Fischer;

^c Pureza determinada por titulação Karl Fischer, solventes utilizados sem purificação adicional; ^d(Nist, 2023).

Fonte: Própria Autoria.

Tabela 10. Composição em ácidos graxos do óleo de soja refinado.

Ácidos Graxos	Cx:y ^a	Massa (%) ^b	Massa (%) ^c
Láurico (L)	C12:0	0,1 ± 0,2	0-0,1
Palmítico (P)	C16:0	10,8 ± 0,1	9,7-13,3
Estearico (S)	C18:0	3,54 ± 0,01	3-5,4
Oleico (O)	C18:1, 9c	25,88 ± 0,02	17,7-28,5
Linoleico (Li)	C18:2, 9c, 12c	52,9 ± 0,2	53,7
Araquídico (A)	C20:0	0,23 ± 0,01	0,1-0,6
Gadoleico (Ga)	C20:1, 9c	0,28 ± 0,02	0-0,3
Linolênico+	C18:3, 9c, 12c, 15c +	5,84 ± 0,02	5,5-9,5
Gama-linolênico (Ln)	C18:3, 6c, 9c, 12c		
Behênico (Be)	C22:0	0,43 ± 0,01	0,3-0,7
Massa molar média (g·mol ⁻¹)		278,4 ± 0,2	278,29 ± 0,05
Índice de iodo		129,4 ± 0,4	118-139
Ácido graxo saturado (%)		15,1 ± 0,2	15 ± 2
Ácido graxo insaturado (%)		84,9 ± 0,2	85 ± 2
Razão insaturados:saturados		5,6 ± 0,1	5,7 ± 0,9

^a Cx:y, x = número de carbonos e y = número de duplas ligações. ^b Dados obtidos experimentalmente da análise de óleo de soja refinado. ^c Firestone (2006).

Fonte: Própria Autoria.

Com base na composição em ácidos graxos do óleo de soja (Tabela 10), estimou-se a provável composição em triacilgliceróis (TAGs), a qual pode ser observada na Tabela 11. Verifica-se que os TAGs principais do óleo de soja são LiOLi e OLiO, que respondem por aproximadamente 13% de sua composição.

A partir dos dados apresentados nas Tabelas 10 e 11, foi possível calcular a massa molar média do óleo de soja, a qual apresentou o valor de 872,60 g·mol⁻¹. Portanto, considerou-se que os sistemas lipídicos são formados por um TAG representativo, com massa molar média calculada a partir da provável composição em TAGs do óleo de soja (CAPELLINI et al., 2021).

Tabela 11. Provável composição em triacilgliceróis do óleo de soja refinado.

Grupo (x:y)^a	TAG^b majoritário	Molar (%)	Mássica (%)
50:1	POP	2,92	2,86
52:1	POS	1,73	1,70
52:2	OOP	7,70	7,57
54:2	OOS	2,26	2,29
52:3	PLiO	15,87	15,58
54:3	OOO	5,06	5,12
52:4	LiLiP	3,27	3,20
54:4	OLiO	20,83	21,08
52:5	PLnLi	3,61	3,55
54:5	LiOLi	21,46	21,65
54:6	LiLiLi	4,43	4,46
54:7	LiLiLn	9,80	9,85
54:8	LnLnLi	1,06	1,09

^a x:y, x = número de carbonos e y = número de duplas ligações. ^b Grupos com composição de triacilglicerol total inferior a 0,5% foram ignorados. As abreviações para cada ácido graxo são mostradas na Tabela 9.

Fonte: Própria Autoria.

Na Tabela 12 são apresentadas as propriedades físicas, densidade e viscosidade dinâmica, determinadas para os álcoois puros nas temperaturas de 25, 40 e 55 °C. Os baixos desvios calculados entre as triplicatas das medidas indicam a confiabilidade dos dados, além destes estarem de acordo com valores reportados na literatura.

Tabela 12. Densidade (ρ) e viscosidade dinâmica (η) dos álcoois puros (etanol absoluto, álcool isoamílico e n-butanol), nas temperaturas de 25, 40 e 55 °C.

T (°C)	Álcool	ρ (kg·m ⁻³)		η (mPa·s)	
		ρ exp.	ρ lit.	η exp.	η lit.
25,0	Etanol	785,3 ± 0,1	785,2 ^a	1,1285 ± 0,0002	1,056 ^a
			786,1 ^b		1,04 ^b
			785,1 ^c		1,125 ^c
			785,9 ^d		1,07 ^d
	Álcool	804,9 ± 0,1	807 ^{k,l}	3,6623 ± 0,0003	3,74 ^{k,f}
	Isoamílico		807,1 ^l		3,738 ⁿ
n-Butanol	805,4 ± 0,1	805,6 ^f	2,6119 ± 0,0005	2,563 ^f	
40,0	Etanol	772,6 ± 0,1	772,9 ^d	0,8197 ± 0,0001	0,81 ^d
			772,1 ^f		0,819 ^g
			771,8 ^g		0,827 ^f
			772,6 ⁱ		0,8291 ^g
	Álcool	793,8 ± 0,1	793,5 ^p	2,3769 ± 0,0003	2,35 ^k
	Isoamílico		796,9 ^l		2,357 ^p
		796,8 ^o		na	
n-Butanol	794,1 ± 0,1	794,3 ^f	1,8065 ± 0,0001	1,764 ^f	
		794,1 ^q		1,817 ^q	
		794,3 ^r		1,793 ^r	
		794,7 ^s		1,765 ^s	
		794,2 ^m		1,779 ^m	
55,0	Etanol	760,2 ± 0,2	759,4 ^d	0,6339 ± 0,0001	0,63 ^d
			759,9 ^j		0,6302 ^j
	Álcool	782,3 ± 0,1	nd	1,6185 ± 0,0001	nd
	Isoamílico				
n-Butanol	782,9 ± 0,1	nd	1,2872 ± 0,0001	nd	

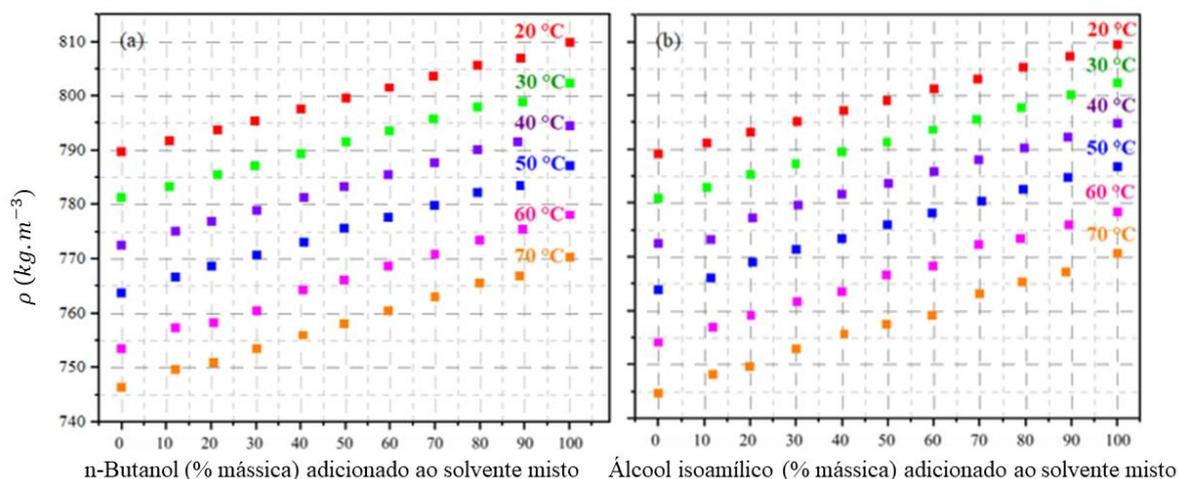
^aGonçalves et al. (2018); ^bOzturk et al. (2018); ^cFlorido et al. (2014); ^dCano-Gómez et al. (2015); ^eGonçalves et al. (2010); ^fSaleh et al. (2004); ^gKumagai and Yokoyama (1998); ⁱTu et al. (2001); ^jMuhammed et al. (1983); ^kSatheesh et al. (2020); ^lSalas et al. (2006); ^mBajić et al. (2014); ⁿRiddick et al. (1986); ^oRoy et al. (2010); ^pAbraham et al. (1971); ^qOswal and Desai (1998); ^rShan and Asfour (1998); ^sWeng (2000); nd: não disponível.

Fonte: Própria Autoria.

5.2 Propriedades físicas de misturas binárias

Para complementar o estudo da solubilidade entre o óleo de soja e a mistura de álcoois, avaliou-se as propriedades físicas dos solventes mistos (etanol + n-butanol e etanol + álcool isoamílico). Sendo assim, na Figura 15 são apresentados os dados experimentais de densidade (ρ , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) das misturas binárias compostas por etanol + n-butanol (Figura 15a) e etanol + álcool isoamílico (Figura 15b) determinados para as temperaturas entre 20 e 70 °C.

Figura 15. Comportamento da densidade ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) dos solventes mistos, na faixa de temperatura de 20 a 70 °C.



Fonte: Própria Autoria.

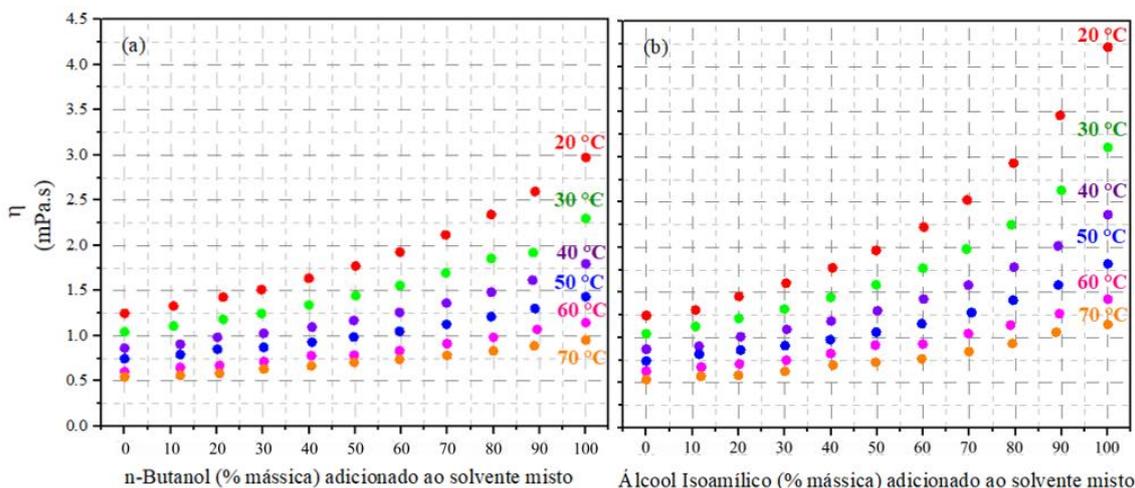
Na Figura 15 é possível observar que a densidade está intimamente relacionada a temperatura, apresentando um comportamento inversamente proporcional a ela, ou seja, o aumento da temperatura reduz o valor dessa propriedade. Por outro lado, maiores valores de densidade foram obtidos com maiores teores de álcool superior presentes na mistura.

Nesse contexto, vale ressaltar que a densidade é uma das propriedades mais relevantes de uma substância, pois está intrinsecamente relacionada às demais, uma vez que é definida pela razão entre a massa das partículas e o volume que elas ocupam (BROWN; HOLME, 2009).

Na Figura 16, por sua vez, são apresentados os dados experimentais de viscosidade dinâmica (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$) das misturas binárias compostas por etanol + n-butanol

(Figura 16a) e etanol + álcool isoamílico (Figura 16b) determinados para as temperaturas entre 20 e 70 °C.

Figura 16. Comportamento da viscosidade dinâmica (η , mPa·s) dos solventes mistos, na faixa de temperatura de 20 a 70 °C.



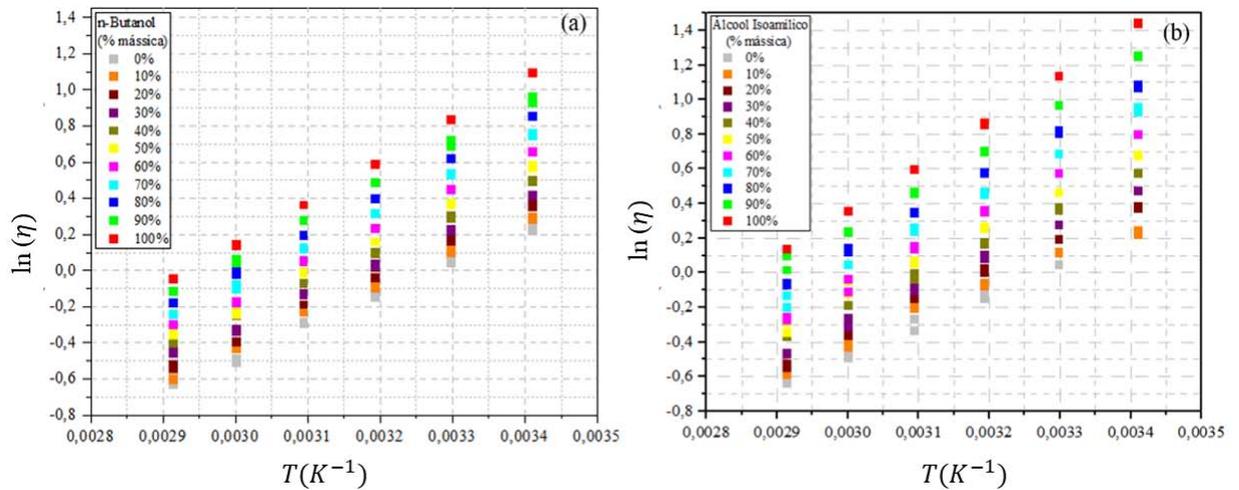
Fonte: Própria Autoria.

A viscosidade está relacionada à resistência ao deslocamento relativo das moléculas, sendo uma propriedade fundamental para processos que envolvem o transporte de fluidos e transferência de massa. Além disso, consiste em uma das características do óleo vegetal puro que impede sua utilização direta em motores a diesel, pois essa resistência do fluido ao fluxo causa problemas na injeção do combustível e na atomização do *spray*, especialmente em baixas temperaturas (ETIM et al., 2017; DEMIRBAS, 2009). Portanto, misturas com baixa viscosidade são mais atrativas para essa finalidade, uma vez que combustíveis altamente viscosos tendem a produzir grandes gotas de *spray* na injeção levando à formação de depósitos no motor e reduzindo sua vida útil (ETIM et al., 2017).

A partir da Figura 16 verifica-se que a viscosidade apresentou comportamento exponencial, diminuindo com o aumento da temperatura e aumentando para os solventes com maiores teores de cossolvente.

Neste contexto, a relação entre viscosidade e temperatura foi avaliada aplicando-se a equação de Arrhenius linearizada (Equação 72) para teores de cossolvente (n-butanol ou álcool isoamílico) variando de 0 a 100 %, em massa, como pode ser observado na Figura 17.

Figura 17. Relação entre o logaritmo natural da viscosidade dinâmica ($\ln \eta$) em função do inverso da temperatura absoluta (T^{-1}) para as misturas binárias compostas por (a) etanol + n-butanol e (b) etanol + álcool isoamílico.



Fonte: Própria Autoria.

Na Tabela 13 encontram-se os coeficientes linear e angular da equação de Arrhenius linearizada (Equação 72), assim como os coeficientes de determinação (R^2) destas regressões. Conforme apresentado na Tabela 13, relações lineares entre o logaritmo da viscosidade ($\ln \eta$) e o inverso da temperatura absoluta (T^{-1}) resultaram em valores de coeficiente de determinação (R^2) variando de 0,991 a 0,999 e de 0,982 a 0,999 para as misturas de etanol + n-butanol e de etanol + álcool isoamílico, respectivamente.

Tabela 13. Dados da linearização da equação de Arrhenius (Equação 73) e valores de energia de ativação (E_a , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) obtidos para as misturas binárias de etanol (2) com n-butanol (3) e de etanol (2) com álcool isoamílico (4).

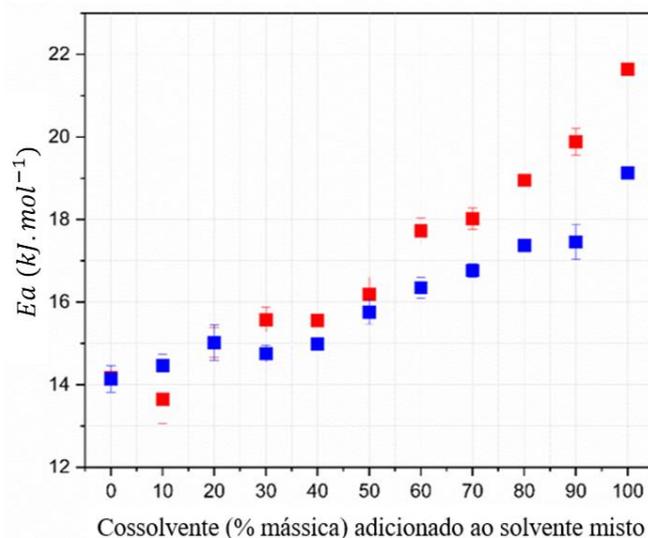
Mistura Binária	(2)/(3)	(2)/(4)	(2)/(3)	(2)/(4)	(2)/(3)	(2)/(4)	(2)/(3)	(2)/(4)
% cossolvente	Coef. Linear	Coef. Linear	Coef. Angular	Coef. Angular	R ²	R ²	E _a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	E _a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
0	-5,5325	-5,5851	1688,7061	1705,0558	0,994	0,996	14,03 ^{iK}	14,17 ^{fgK}
10	-5,5990	-5,3217	1727,1621	1641,3087	0,996	0,982	14,35 ^{iL}	13,64 ^{gM}
20	-5,7449	-5,7707	1792,9331	1807,8170	0,991	0,994	14,89 ^{iN}	15,02 ^{efgN}
30	-5,5936	-5,9083	1761,8641	1874,6639	0,998	0,996	14,64 ^{iO}	15,58 ^{efP}
40	-5,6123	-5,8102	1789,8714	1872,3985	0,999	0,999	14,87 ^{iQ}	15,56 ^{efR}
50	-5,8459	-5,9643	1882,1911	1948,8075	0,996	0,994	15,64 ^{iS}	16,19 ^{deT}
60	-6,0024	-6,4662	1953,0476	2133,3996	0,997	0,997	16,23 ^{iU}	17,73 ^{cdV}
70	-6,0796	-6,4676	2002,7480	2168,9275	0,998	0,998	16,64 ^{iX}	18,02 ^{cW}
80	-6,2292	-6,7052	2075,8046	2280,5019	0,999	0,999	17,25 ^{iY}	18,95 ^{bcZ}
90	-6,1889	-6,9290	2084,8698	2393,1609	0,997	0,997	17,32 ^{iA}	19,89 ^{bb}
100	-6,7074	-7,4526	2285,7669	2604,8724	0,999	0,999	18,99 ^{hC}	21,65 ^{aD}

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna (teor de cossolvente no solvente misto) indicam diferença estatística pelo teste Duncan ($p < 0,05$) e letras maiúsculas diferentes na mesma linha (E_a , energia de ativação) indicam diferença estatística pelo teste de médias ($p < 0,05$).

Fonte: Própria Autoria.

Em adição, a equação de Arrhenius linearizada (Equação 72) permitiu o cálculo da energia de ativação (E_a) das misturas binárias em função da quantidade de cossolvente adicionado à mistura, cujos valores são apresentados na Tabela 13 e o comportamento ilustrado pela Figura 18.

Figura 18. Valores de energia de ativação (E_a , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) em função dos teores de cossolventes adicionados ao etanol: (■) n-butanol e (■) álcool isoamílico.



Fonte: Própria Autoria.

A Figura 18 mostra que a energia de ativação pode ser relacionada ao teor de n-butanol e álcool isoamílico, com valores variando de aproximadamente 14,35 a 17,32 e de 13,64 a 19,89 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para solventes mistos com teores entre 10 e 90 % dos cossolventes n-butanol e álcool isoamílico, respectivamente.

A energia de ativação indica a sensibilidade da viscosidade devido à mudança de temperatura (GIAP, 2010). Desta forma, quanto maior a temperatura, maior a influência no valor da energia de ativação do sistema, ou seja, mais pronunciadas são as alterações da viscosidade a partir de modificações na temperatura do sistema. Com base nos dados apresentados na Tabela 13, nota-se que as diferenças entre os valores de energia de ativação para as misturas com n-butanol e álcool isoamílico não foram estatisticamente significativas ($p > 0,05$), apenas para concentração de 20 % de cossolvente e na ausência dos mesmos.

5.3 Determinação das curvas binodais

A técnica do gotejamento (Ponto de Névoa) permitiu a obtenção de dados de composição para os sistemas ternários contendo óleo de soja + etanol + n-butanol e óleo de soja + etanol + álcool isoamílico nas temperaturas de 25, 40 e 55 °C, os quais encontram-se nas Tabelas 14 a 19, respectivamente. Nas Tabelas 14 a 19 também são apresentadas, para cada um dos sistemas, as propriedades físicas densidade (ρ , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), viscosidade dinâmica (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$) e viscosidade cinemática (ν , $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), bem como os valores calculados de volume molar em excesso (V^E , $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$), nas mesmas temperaturas.

Tabela 14. Composição da curva binodal (em fração mássica), densidade (ρ), viscosidade dinâmica (η), viscosidade cinemática (ν) e volume molar em excesso (V^E) para sistemas compostos por óleo de soja (1) + etanol (2) + n-butanol (3), na temperatura de $25,0 \pm 0,1$ °C.

Temperatura (°C)	Fase rica em solvente (FS)							Fase rica em óleo (FO)						
	w1	w2	w3	ρ (kg·m ⁻³)	η (mPa·s)	ν (mm ² ·s ⁻¹)	V^E (cm ³ ·mol ⁻¹)	w1	w2	w3	ρ (kg·m ⁻³)	η (mPa·s)	ν (mm ² ·s ⁻¹)	V^E (cm ³ ·mol ⁻¹)
25,0	0,0401	0,9599	0,0000	793,20	1,2848	1,6197	-0,2564	0,4946	0,2869	0,2185	849,90	6,7881	7,9869	-0,0098
	0,0383	0,9617	0,0000	790,90	1,2566	1,5888	-0,0966	0,5413	0,2658	0,1929	855,40	7,2351	8,4581	-0,0012
	0,0407	0,9593	0,0000	791,90	1,2756	1,6108	0,1525	0,5480	0,2623	0,1896	856,40	7,5429	8,8076	-0,0294
	0,0506	0,9245	0,0249	791,70	1,2886	1,6277	-0,0132	0,6072	0,2356	0,1572	863,40	8,5327	9,8827	-0,0035
	0,0522	0,9268	0,0210	792,67	1,3094	1,6519	-0,0805	0,6156	0,2299	0,1544	864,10	8,7318	10,1051	0,0621
	0,0598	0,8951	0,0450	793,77	1,3465	1,6964	-0,0620	0,6540	0,2082	0,1377	869,70	9,9639	11,4567	-0,0752
	0,0701	0,8409	0,0890	794,93	1,3959	1,7560	0,0081	0,6636	0,2110	0,1254	870,60	10,1943	11,7095	-0,0552
	0,0662	0,8418	0,0919	794,70	1,3917	1,7513	-0,0042	0,7417	0,1755	0,0828	878,50	12,5720	14,3107	0,3634
	0,0587	0,8501	0,0912	795,57	1,3936	1,7517	-0,1434	0,7663	0,1491	0,0846	880,13	13,2057	15,0041	0,8583
	0,0761	0,7783	0,1456	796,9	1,4758	1,8519	-0,0034	0,7915	0,1616	0,0469	885,30	15,2380	17,2122	0,2473
	0,0779	0,7723	0,1498	797,33	1,4830	1,8600	-0,0146	0,8017	0,1569	0,0413	886,27	15,7207	17,7381	0,3482
	0,1012	0,7129	0,1858	800,93	1,6225	2,0257	-0,0302	0,8256	0,1539	0,0205	887,50	16,2810	18,3448	0,8324
	0,0962	0,7256	0,1781	800,27	1,5947	1,9927	-0,0358	0,8314	0,1486	0,0200	889,93	17,4810	19,6430	0,3946

Tabela 14. Continuação

Temperatura	Fase rica em solvente (FS)							Fase rica em óleo (FO)						
	w1	w2	w3	ρ (kg·m ⁻³)	η (mPa·s)	ν (mm ² ·s ⁻¹)	V^E (cm ³ ·mol ⁻¹)	w1	w2	w3	ρ (kg·m ⁻³)	η (mPa·s)	ν (mm ² ·s ⁻¹)	V^E (cm ³ ·mol ⁻¹)
25,0 °C	0,1149	0,6639	0,2212	803,07	1,7140	2,1343	-0,0151	0,8576	0,1424	0,0000	892,23	18,8617	21,1375	0,7002
	0,1385	0,6035	0,2579	806,50	1,8777	2,3282	-0,007							
	0,1356	0,6073	0,2570	806,40	1,8646	2,3123	-0,0304							
	0,1368	0,6023	0,2609	806,70	1,8768	2,3265	-0,0384							

Fonte: Própria Autoria.

Tabela 15. Composição da curva binodal (em fração mássica), densidade (ρ), viscosidade dinâmica (η), viscosidade cinemática (ν) e volume molar em excesso (V^E) para sistemas compostos por óleo de soja (1) + etanol (2) + n-butanol (3), na temperatura de $40,0 \pm 0,1$ °C.

Temperatura (°C)	Fase rica em solvente (FS)							Fase rica em óleo (FO)						
	w1	w2	w3	ρ (kg·m ⁻³)	η (mPa·s)	ν (mm ² ·s ⁻¹)	V^E (cm ³ ·mol ⁻¹)	w1	w2	w3	ρ (kg·m ⁻³)	η (mPa·s)	ν (mm ² ·s ⁻¹)	V^E (cm ³ ·mol ⁻¹)
40,0	0,0897	0,9103	0,0000	782,47	1,0640	1,3598	0,0364	0,4093	0,4138	0,1769	827,70	3,4245	4,1374	-0,1876
	0,0806	0,9194	0,0000	781,70	1,0401	1,3306	0,0120	0,4272	0,3900	0,1827	830,03	4,2417	5,1103	-0,1755
	0,0932	0,8848	0,0220	783,90	1,0829	1,3814	-0,0095	0,4745	0,3686	0,1569	834,90	3,7913	4,5410	-0,0895
	0,0926	0,8832	0,0242	783,50	1,0792	1,3774	0,0221	0,4809	0,3550	0,1640	836,63	4,3079	5,1490	-0,1872
	0,0990	0,8490	0,0519	785,43	1,1215	1,4279	-0,0273	0,5321	0,3293	0,1386	843,80	4,5382	5,3783	-0,3416
	0,0946	0,8609	0,0444	784,50	1,1050	1,4085	-0,0052	0,5356	0,3318	0,1326	846,93	4,7902	5,6560	-0,7512
	0,1222	0,7862	0,0916	788,40	1,2059	1,5295	0,0260	0,5543	0,3034	0,1422	846,17	5,1135	6,0432	-0,2423
	0,1196	0,7909	0,0894	788,23	1,2013	1,5240	0,0099	0,5894	0,2939	0,1167	849,27	5,2204	6,1469	-0,0922
	0,1404	0,7228	0,1368	791,80	1,2958	1,6362	0,0038	0,6118	0,2693	0,1189	853,00	5,6360	6,6073	-0,1983
	0,1373	0,7239	0,1388	791,53	1,3016	1,6444	-0,0007	0,6655	0,2581	0,0763	862,80	6,2083	7,2187	-0,8396
	0,1786	0,6505	0,1708	797,30	1,4762	1,8515	-0,0113	0,6857	0,2412	0,0731	860,90	6,7581	7,8500	0,00823
	0,1636	0,6709	0,1655	795,50	1,4139	1,7774	-0,0231							
	0,3343	0,4975	0,1682	816,83	2,4787	3,0346	-0,0517							
	0,2132	0,5911	0,1957	802,17	1,6547	2,0628	-0,023							
	0,2490	0,5621	0,1889	810,20	1,8175	2,2433	-0,4092							

Fonte: Própria Autoria.

Tabela 16. Composição da curva binodal (em fração mássica), densidade (ρ), viscosidade dinâmica (η), viscosidade cinemática (ν) e volume molar em excesso (V^E) para sistemas compostos por óleo de soja (1) + etanol (2) + n-butanol (3), na temperatura de $55,0 \pm 0,1$ °C.

Temperatura (°C)	Fase rica em solvente (FS)							Fase rica em óleo (FO)						
	w1	w2	w3	ρ (kg·m ⁻³)	η (mPa·s)	ν (mm ² ·s ⁻¹)	V^E (cm ³ ·mol ⁻¹)	w1	w2	w3	ρ (kg·m ⁻³)	η (mPa·s)	ν (mm ² ·s ⁻¹)	V^E (cm ³ ·mol ⁻¹)
55,0	0,1529	0,8471	0,0000	782,47	0,9739	1,2541	0,1498	0,4060	0,5200	0,0739	802,17	2,1513	2,6526	-0,0636
	0,1472	0,8528	0,0000	781,70	0,9739	1,2541	0,0879	0,5173	0,4227	0,0599	816,83	3,5619	4,2729	-0,0678
	0,1667	0,8087	0,0247	783,90	0,9491	1,2212	0,2931	0,6024	0,3636	0,0390	795,50	3,6017	4,3096	0,0618
	0,1587	0,8213	0,0199	783,50	0,9679	1,2444	0,1395	0,6025	0,3636	0,0384	797,30	3,6017	4,3096	0,2035
	0,2075	0,7519	0,0406	785,43	1,0041	1,2791	0,0695	0,6489	0,3325	0,0185	791,53	4,0297	4,7801	0,1985
	0,2721	0,6550	0,0729	784,50	1,4108	1,7649	-0,4888	0,6860	0,3140	0,0000	791,80	4,5901	5,4099	-1,0156
	0,2703	0,6519	0,0778	788,40	1,4128	1,7818	0,1579	0,6813	0,3187	0,0000	788,23	4,4875	5,2932	0,0895

Fonte: Própria Autoria.

Tabela 17. Composição da curva binodal (em fração mássica), densidade (ρ), viscosidade dinâmica (η), viscosidade cinemática (ν) e volume molar em excesso (V^E) para sistemas compostos por óleo de soja (1) + etanol (2) + álcool isoamílico (4) na temperatura de $25,0 \pm 0,1$ °C.

Temperatura (°C)	Fase rica em solvente (FS)							Fase rica em óleo (FO)						
	w1	w2	w4	ρ (kg·m ⁻³)	η (mPa·s)	ν (mm ² ·s ⁻¹)	V^E (cm ³ ·mol ⁻¹)	w1	w2	w4	ρ (kg·m ⁻³)	η (mPa·s)	ν (mm ² ·s ⁻¹)	V^E (cm ³ ·mol ⁻¹)
25,0	0,0466	0,9534	0,0000	791,47	1,2774	1,6141	-0,0681	0,5183	0,2523	0,2294	853,60	7,5818	8,8819	-0,0851
	0,0548	0,9452	0,0000	791,53	1,2872	1,6262	-0,0013	0,5188	0,2491	0,2321	853,40	7,4588	8,7403	-0,0295
	0,0615	0,9177	0,0208	792,90	1,3291	1,6762	-0,0168	0,5726	0,2306	0,1968	859,37	8,4297	9,8093	0,0338
	0,0602	0,9074	0,0324	794,90	1,4130	1,7776	-0,1685	0,5749	0,2299	0,1952	859,57	8,5439	9,9396	0,0462
	0,0640	0,8895	0,0465	793,83	1,3668	1,7218	-0,0292	0,6248	0,2079	0,1673	865,27	9,6125	11,1093	0,1247
	0,0686	0,8830	0,0484	794,63	1,4055	1,7687	-0,0482	0,6339	0,2037	0,1624	866,63	9,9725	11,5070	0,0811
	0,0713	0,8398	0,0889	795,77	1,4563	1,8300	-0,0522	0,6772	0,1883	0,1344	872,60	1,4493	13,1210	-0,0526
	0,0717	0,8364	0,0919	796,00	1,4239	1,7887	-0,0627	0,7378	0,1728	0,0934	878,50	1,2463	15,0777	0,2007
	0,0761	0,8316	0,0923	796,13	1,4593	1,8330	-0,0317	0,7543	0,1615	0,0842	880,43	1,0560	15,9650	0,3554
	0,0925	0,7288	0,1787	800,20	1,6453	2,0561	-0,0753	0,8056	0,1487	0,0456	886,83	16,519	18,6273	0,3862
	0,0994	0,7184	0,1822	800,27	1,6232	2,0283	-0,0048	0,8034	0,1478	0,0488	886,90	16,5500	18,6607	0,3045
	0,1030	0,7150	0,1820	801,00	1,7052	2,1288	-0,0332	0,8514	0,1285	0,0201	893,00	19,6770	22,0360	0,3835
	0,1142	0,6668	0,2189	803,30	1,8036	2,2454	-0,0575	0,8845	0,1155	0,000	897,90	22,8757	25,4763	0,2276
	0,1203	0,6621	0,2176	803,07	1,8020	2,2439	0,0258	0,8876	0,1124	0,0000	897,57	22,5210	25,0903	0,5143

Tabela 17. Continuação

Temperatura	Fase rica em solvente (FS)							Fase rica em óleo (FO)						
	w1	w2	w3	ρ (kg·m ⁻³)	η (mPa·s)	ν (mm ² ·s ⁻¹)	V^E (cm ³ ·mol ⁻¹)	w1	w2	w3	ρ (kg·m ⁻³)	η (mPa·s)	ν (mm ² ·s ⁻¹)	V^E (cm ³ ·mol ⁻¹)
25,0 °C	0,1219	0,6590	0,2191	803,53	1,8189	2,2635	0,0029							
	0,1289	0,674	0,2637	806,40	1,9792	2,4544	-0,1056							
	0,1407	0,6029	0,2564	806,47	1,9922	2,4704	0,0055							

Fonte: Própria Autoria.

Tabela 18. Composição da curva binodal (em fração mássica), densidade (ρ), viscosidade dinâmica (η), viscosidade cinemática (ν) e volume molar em excesso (V^E) para sistemas compostos por óleo de soja (1) + etanol (2) + álcool isoamílico (4) na temperatura de $40,0 \pm 0,1$ °C.

Temperatura (°C)	Fase rica em solvente (FS)							Fase rica em óleo (FO)						
	w1	w2	w4	ρ (kg·m ⁻³)	η (mPa·s)	ν (mm ² ·s ⁻¹)	V^E (cm ³ ·mol ⁻¹)	w1	w2	w4	ρ (kg·m ⁻³)	η (mPa·s)	ν (mm ² ·s ⁻¹)	V^E (cm ³ ·mol ⁻¹)
40,0	0,0752	0,9247	0,0000	782,53	1,0368	1,3250	-0,1054	0,6024	0,2852	0,1123	851,90	5,6085	6,5835	-0,2609
	0,0685	0,9315	0,0000	782,03	1,0298	1,3168	-0,1277	0,5963	0,2890	0,1147	854,9	5,9573	6,9684	-0,8877
	0,0811	0,8992	0,0196	783,77	1,0764	1,3733	-0,1177	0,6622	0,2566	0,0812	857,87	6,4424	7,5098	-0,0012
	0,0896	0,8865	0,0240	784,50	1,1022	1,4050	-0,0907	0,7426	0,2153	0,0421	872,10	8,2837	9,4985	-0,8518
	0,0899	0,8608	0,0493	785,40	1,1201	1,4262	-0,1184	0,7779	0,2020	0,0201	876,90	9,6932	11,0539	-0,9908
	0,0927	0,8638	0,0435	785,50	1,1236	1,4304	-0,1101	0,8149	0,1850	0,0000	880,10	10,3883	11,8036	-0,6574
	0,1069	0,7986	0,0944	787,57	1,1967	1,5196	-0,0542	0,8150	0,1849	0,0000	880,10	10,3883	11,8036	-0,6574
	0,1041	0,8105	0,0853	787,30	1,1937	1,5162	-0,0762							
	0,1142	0,7554	0,1304	789,97	1,2602	1,5952	-0,1245							
	0,1104	0,7581	0,1315	790,10	1,2506	1,5829	-0,1733							
	0,1546	0,6800	0,1653	794,83	1,4266	1,7948	-0,0654							
	0,1581	0,6657	0,1761	795,80	1,4597	1,8343	-0,0954							
	0,1552	0,6761	0,1687	795,57	1,4422	1,8128	-0,1214							
	0,2009	0,5965	0,2026	801,17	1,6751	2,0908	-0,0621							

Tabela 18. Continuação

Temperatura (°C)	Fase rica em solvente (FS)							Fase rica em óleo (FO)						
	w1	w2	w4	ρ (kg·m ⁻³)	η (mPa·s)	ν (mm ² ·s ⁻¹)	V^E (cm ³ ·mol ⁻¹)	w1	w2	w4	ρ (kg·m ⁻³)	η (mPa·s)	ν (mm ² ·s ⁻¹)	V^E (cm ³ ·mol ⁻¹)
40,0	0,2020	0,6009	0,1971	801,23	1,6753	2,0909	-0,0673							
	0,2690	0,5124	0,2186	805,03	1,9774	2,4563	0,4701							
	0,2648	0,5150	0,2202	809,83	2,0832	2,5723	0,1121							

Fonte: Própria Autoria.**Tabela 19.** Composição da curva binodal (em fração mássica), densidade (ρ), viscosidade dinâmica (η), viscosidade cinemática (ν) e volume molar em excesso (V^E) para sistemas compostos por óleo de soja (1) + etanol (2) + álcool isoamílico (4) na temperatura de 55,0 ± 0,1 °C.

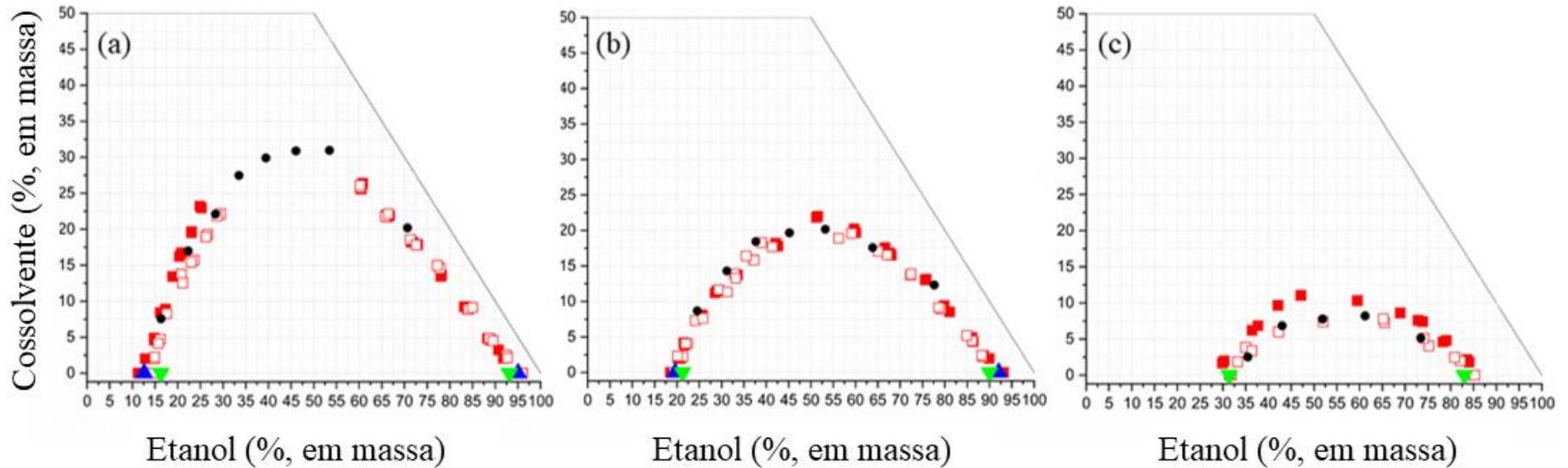
Temperatura (°C)	Fase rica em solvente (FS)							Fase rica em óleo (FO)						
	w1	w2	w4	ρ (kg·m ⁻³)	η (mPa·s)	ν (mm ² ·s ⁻¹)	V^E (cm ³ ·mol ⁻¹)	w1	w2	w4	ρ (kg·m ⁻³)	η (mPa·s)	ν (mm ² ·s ⁻¹)	V^E (cm ³ ·mol ⁻¹)
55,0	0,1417	0,8402	0,0181	782,03	0,9479	1,2192	0,0202	0,6842	0,2989	0,0169	789,97	4,6201	5,4424	-0,1925
	0,1614	0,7904	0,0481	783,77	1,0153	1,3009	-0,0248	0,5739	0,3639	0,0622	790,10	3,5862	4,2951	-0,1035
	0,1707	0,7831	0,0461	784,50	1,1924	1,5081	-0,0145	0,4825	0,4208	0,0967	794,83	3,5402	4,3488	-0,1458
	0,1875	0,7382	0,0742	785,40	1,1142	1,4208	-0,8409	0,4184	0,4710	0,1105	795,8	3,4262	4,1990	-1,6691
	0,2248	0,6889	0,0862	785,50	1,2604	1,5980	-0,0113	0,3021	0,594	0,1032	795,57	1,6837	2,1168	-0,2149
	0,1958	0,7282	0,0760	787,57	1,1652	1,4842	0,0179							

Fonte: Própria Autoria.

Partindo das composições apresentadas nas Tabelas 14 a 19, estabeleceu-se a região em que os componentes do sistema formam uma mistura heterogênea, com a separação em uma fase rica no solvente misto (FS, etanol + n-butanol ou etanol + álcool isoamílico) e outra fase rica em óleo (FO).

Na Figura 19 são apresentadas as curvas de solubilidade relacionando o teor de cossolvente, n-butanol ou álcool isoamílico, em função do teor de etanol, ambos em percentual mássico, nas temperaturas de 25, 40 e 55 °C. Vale ressaltar que na Figura 19 os dados para os sistemas ternários estão apresentados em coordenadas retangulares. Desta forma, a porcentagem em massa de óleo de soja nos sistemas pode ser obtida por diferença.

Figura19. Curvas binodais para os sistemas ternários nas temperaturas de (a) 25,0 °C; (b) 40,0 °C; (c) 55,0 (± 0,1) °C. (□) Dados experimentais para o sistema óleo de soja + etanol + n-butanol; (■) dados experimentais para o sistema óleo de soja + etanol + álcool isoamílico; (▲) Dagostin et al. (2015b, 2018); (▼) Follegatti-Romero et al. (2014); (●) Jin et al. (2019), nas temperaturas de (a) 20, (b) 40 e (c) 60 °C.



Fonte: Própria Autoria.

Na Figura 19 é possível observar que os dados de linha de base dos diagramas (solubilidade entre óleo de soja e etanol), determinados pela técnica de gotejamento nas temperaturas de 25, 40 e 55 °C (Figuras 19a, 19b e 19c) estão de acordo com dados de linha de base encontrados na literatura (DAGOSTIN et al., 2015b, 2018; FOLLEGATTI-ROMERO et al., 2014). Além disso, as curvas de solubilidade determinadas experimentalmente para o sistema composto por óleo de soja + etanol + n-butanol apresentam-se coerentes com as reportadas por Jin et al. (2019) nas temperaturas de 20, 40 e 60 °C.

Com base na Figura 19, nota-se que a adição dos cossolventes n-butanol ou álcool isoamílico no sistema permitiu o aumento da solubilidade entre os compostos. Em adição, o aumento da temperatura resultou em regiões bifásicas menores. O mesmo comportamento foi observado por Dagostin et al. (2015b, 2018). Os autores avaliaram a solubilidade de óleo de soja utilizando misturas de etanol + acetato de etila e etanol + ésteres etílicos de óleo de soja como solventes e constataram que o aumento da temperatura influencia diretamente no processo, reduzindo a região bifásica dos sistemas estudados.

Também é possível observar na Figura 19 que os efeitos causados pela adição dos dois álcoois superiores são similares, principalmente quando estes estão presentes em baixas quantidades no sistema ternário, independentemente da temperatura. Somente é possível diferenciar o desempenho dos cossolventes na temperatura de 55 °C (Figura 19c) para maiores quantidades de álcool superior adicionadas ao sistema (platô da região de separação).

Na Figura 19c é possível observar que o n-butanol apresentou melhor desempenho no sentido de aumentar a solubilidade do óleo de soja, ou seja, resultou em menor região de separação. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que cossolventes de cadeia linear possuem desempenho superior em termos de solubilidade quando comparados a cossolventes que apresentam ramificações na cadeia carbônica, conforme reportado por Jin et al. (2019). Além disso, o fato de o n-butanol pertencer à classe de surfactantes não iônicos torna sua solubilização em sistemas oleosos mais fácil em temperaturas elevadas (KUNIEDA, 1981). Ou seja, na temperatura mais alta (55 °C) houve maior miscibilidade entre o óleo de soja e o n-butanol do que com o álcool isoamílico.

5.4 Estudo da solubilidade a partir da metodologia de Hansen

Conforme comentado previamente, a adição dos cossolventes n-butanol ou álcool isoamílico ao etanol possibilita o aumento da solubilidade do óleo de soja. Pensando na utilização da mistura etanol e óleo de soja para produção de biocombustíveis, bem como no processo de extração de óleos vegetais, é extremamente importante escolher adequadamente a composição do solvente misto. A fim de se comparar a contribuição dos cossolventes na solubilidade dos sistemas ternários estudados, realizou-se o cálculo da distância soluto-solvente (R_a) por meio dos parâmetros de solubilidade de Hansen (PSHs). Os valores das R_a foram calculados para diferentes composições de etanol e n-butanol e de etanol e álcool isoamílico, sendo comparados ao valor de R_a para o sistema com hexano, dado importante quando pensamos nesta mistura como solvente de extração de óleo vegetal, e ao valor de R_a para o sistema com metanol, importante quando nos referimos à produção de biodiesel.

Primeiramente, buscou-se na literatura os valores dos PSHs para os solventes puros, os quais são mostrados na Tabela 20.

Tabela 20. Parâmetros de solubilidade de Hansen ($\text{MPa}^{1/2}$) para os compostos de interesse.

Compostos	δ_D	δ_P	δ_H	δ_T
Hexano ^a	14,9	0	0	14,9
Metanol ^a	15,1	12,3	22,3	29,6
Etanol ^a	15,8	8,8	19,4	26,5
n-Butanol ^a	16,0	5,7	15,8	23,2
Álcool isoamílico ^b	15,8	5,2	13,3	21,3
Óleo de soja ^c	15,3	3,8	6,9	17,2

Fonte: ^aHANSEN (2004); ^bGEMICI et al. (2015); ^cBATISTA (2014).

Observando os valores dos PSHs extraídos da literatura para cada um dos compostos de interesse, nota-se que há uma maior proximidade entre os parâmetros do óleo de soja e dos cossolventes, n-butanol e álcool isoamílico, quando comparados com o etanol. Enquanto que, quando comparamos os PSHs dos álcoois de cadeia curta (metanol e etanol) com o óleo de soja, observamos maior proximidade com o etanol. Estas observações podem ser um indicativo de que os cossolventes em estudo podem promover

a solubilidade do óleo de soja em etanol, além do fato de que o etanol apresenta melhor desempenho para solubilizar o óleo de soja quando comparado ao metanol.

A partir desses dados pôde-se calcular as distâncias entre o soluto, óleo de soja, e os solventes puros, metanol, etanol, hexano, n-butanol e álcool isoamílico, por meio da Equação 49, as quais podem ser observadas na Tabela 21.

Tabela 21. Distância soluto-solvente (R_a) calculada entre o óleo de soja e os solventes puros.

Solventes	R_a
Hexano	7,88
Metanol	17,64
Etanol	13,53
n-Butanol	9,23
Álcool Isoamílico	6,65

Fonte: Própria Autoria.

Por meio dos resultados de R_a , nota-se que a capacidade do n-butanol e do álcool isoamílico em solubilizar o óleo de soja é maior que a capacidade de solubilização do etanol, sendo a capacidade do álcool isoamílico maior inclusive que a capacidade de solubilização do hexano. Conforme mencionado anteriormente, quanto menor for o valor de R_a , mais próximo do centro da esfera de solubilidade o solvente estará (Figura 13) e consequentemente maior será a afinidade entre os compostos, ou seja, maior a miscibilidade entre eles. Sendo assim, o cálculo da R_a reafirma o fato de que o n-butanol e o álcool isoamílico mostram-se como bons cossolventes, cuja função será aumentar a solubilidade do óleo de soja no etanol absoluto.

Com o intuito de avaliar as possíveis composições dos solventes mistos (etanol + n-butanol e etanol + álcool isoamílico), os PSHs para as misturas de solvente e cossolvente foram calculados por meio das Equações 46, 47 e 48, em massa, bem como seus respectivos valores de R_a (Equação 49), os quais podem ser observados nas Tabelas 22 e 23.

Tabela 22. Valores de PSHs calculados para as misturas de solventes compostas por etanol absoluto e n-butanol, e valores de Ra entre o óleo de soja e as misturas de solventes.

Composição da mistura (fração mássica)		Parâmetros de solubilidade de Hansen da mistura				
Etanol	n-Butanol	δ_D	δ_P	δ_H	δ_T	Ra
1	0	15,80	8,80	19,40	26,52	13,53
0,975	0,025	15,80	8,72	19,31	26,43	13,42
0,95	0,05	15,81	8,65	19,22	26,35	13,31
0,9	0,1	15,82	8,49	19,04	26,17	13,09
0,8	0,2	15,84	8,18	18,68	25,82	12,65
0,7	0,3	15,86	7,87	18,32	25,48	12,21
0,6	0,4	15,88	7,56	17,96	25,14	11,77
0,5	0,5	15,90	7,25	17,60	24,80	11,34
0,4	0,6	15,92	6,94	17,24	24,47	10,91
0,3	0,7	15,94	6,63	16,88	24,14	10,48
0,2	0,8	15,96	6,32	16,52	23,82	10,06
0,1	0,9	15,98	6,01	16,16	23,51	9,64
0	1	16,00	5,70	15,80	23,20	9,23

Fonte: Própria Autoria.

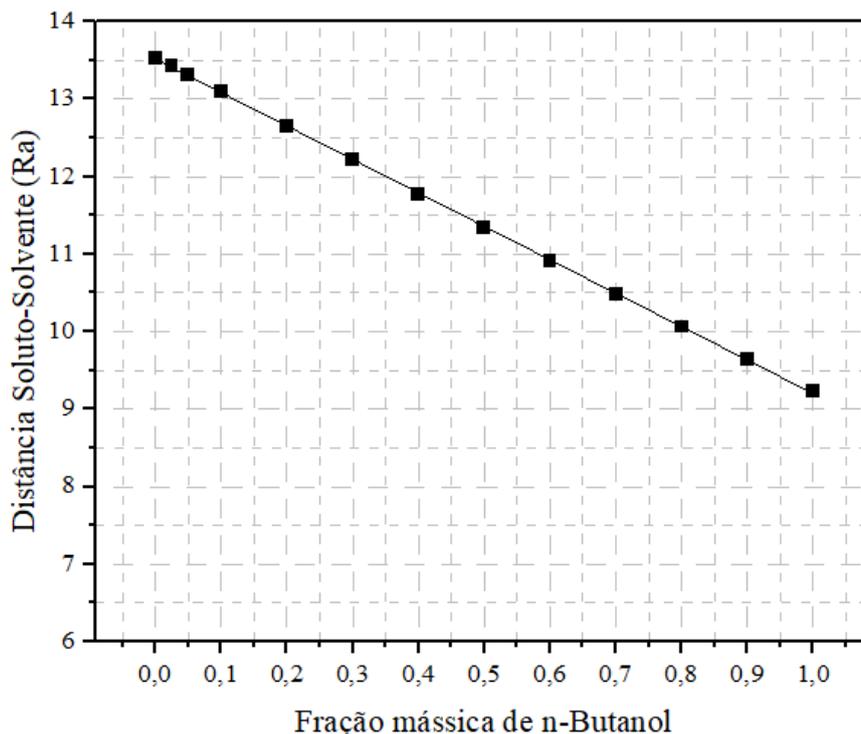
Tabela 23. Valores de PSHs calculados para as misturas de solventes compostas por etanol absoluto e álcool isoamílico, e valores de Ra entre o óleo de soja e as misturas de solventes.

Composição da mistura (fração mássica)		Parâmetros de solubilidade de Hansen da mistura				
Etanol	Álcool isoamílico	δ_D	δ_P	δ_H	δ_T	Ra
1	0	15,80	8,80	19,40	26,52	13,53
0,975	0,025	15,80	8,71	19,25	26,38	13,36
0,95	0,05	15,80	8,62	19,10	26,24	13,19
0,9	0,1	15,80	8,44	18,79	25,96	12,84
0,8	0,2	15,80	8,08	18,18	25,41	12,14
0,7	0,3	15,80	7,72	17,57	24,86	11,44
0,6	0,4	15,80	7,36	16,96	24,32	10,75
0,5	0,5	15,80	7,00	16,35	23,79	10,06
0,4	0,6	15,80	6,64	15,74	23,27	9,37
0,3	0,7	15,80	6,28	15,13	22,76	8,68
0,2	0,8	15,80	5,92	14,52	22,26	8,00
0,1	0,9	15,80	5,56	13,91	21,77	7,32
0	1	15,80	5,20	13,30	21,30	6,65

Fonte: Própria Autoria.

Para ilustrar os resultados expressos na Tabelas 22 e 23, podemos observar nas Figuras 20 e 21 que, assim como o esperado, o aumento da fração mássica de n-butanol e de álcool isoamílico na mistura de solventes leva a uma redução significativa do valor de Ra.

Figura 20. Influência da fração mássica de n-butanol presente no solvente misto no comportamento da distância soluto-solvente (Ra).



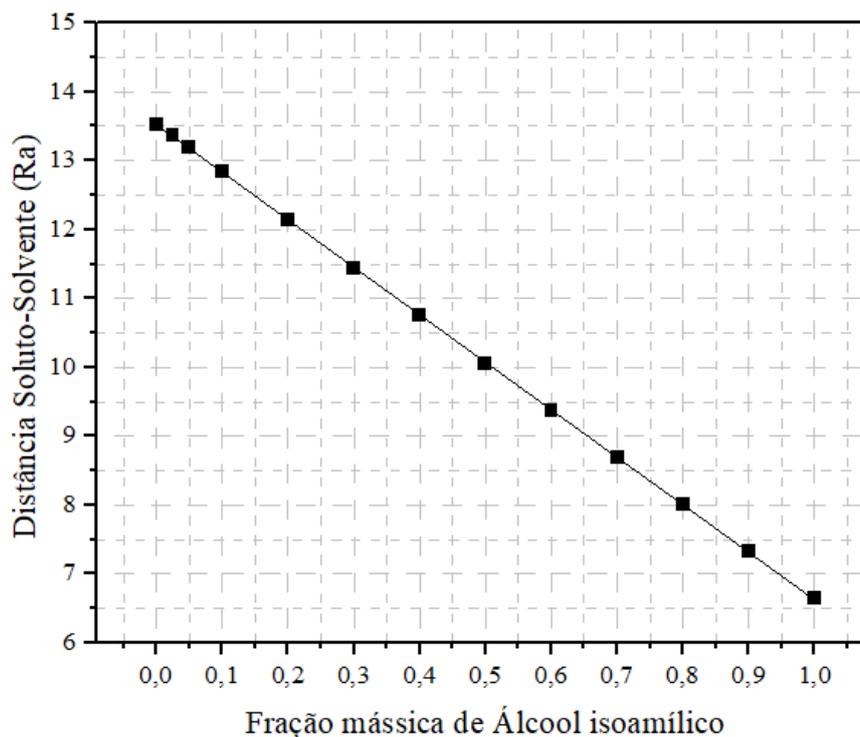
Fonte: Própria autoria.

Como a capacidade do n-butanol em solubilizar o óleo de soja é maior que a capacidade de solubilização do etanol, a cada 10 % de n-butanol adicionado ao etanol tem-se uma redução de 3,3 % no valor de Ra. Deste modo, com a utilização da metodologia de Hansen é possível estimar que adições de 20 % (em massa) de n-butanol ao etanol absoluto levam a uma redução de 6,5 % na distância óleo de soja-solvente misto.

Da mesma forma, como a capacidade do álcool isoamílico em solubilizar o óleo de soja é muito maior que a capacidade de solubilização do etanol e, também, maior que a capacidade de solubilização do hexano, a cada 10 % de álcool isoamílico adicionado ao etanol tem-se uma redução de 5 % no valor de Ra. Portanto, com base na utilização da metodologia de Hansen é possível estimar que adições de 20 % (em massa) de álcool

isoamílico ao etanol absoluto levam a uma redução de 10 % na distância óleo de soja-solvente misto.

Figura 21. Influência da fração mássica de álcool isoamílico presente no solvente misto no comportamento da distância soluto-solvente (R_a).



Fonte: Própria autoria.

Alvarenga et al. (2020) utilizaram misturas de hidrocarbonetos e álcoois de cadeia curta para extração de óleo rico em carotenoides da fibra prensada de palma. Os autores estipularam, com base na metodologia de Hansen, as composições das misturas de hidrocarbonetos (hexano, heptano ou ciclohexano) e etanol ou isopropanol que possibilitaram a extração de óleo com teores elevados de carotenoides. Foi possível adicionar aos hidrocarbonetos até 21 %, em massa, de etanol, obtendo com o solvente misto óleo com teores de carotenoides similares aos obtidos pelos hidrocarbonetos puros.

5.4.1 Influência da adição de óleo fúsel ao etanol na solubilidade de óleo de soja

Além da análise de solubilidade realizada com os solventes mistos inicialmente propostos, avaliou-se a utilização dos demais álcoois superiores constituintes do óleo fúsel, assim como o próprio subproduto da produção de etanol, como potenciais

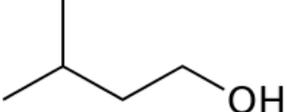
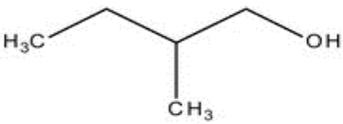
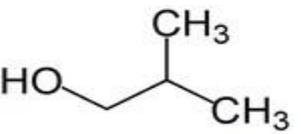
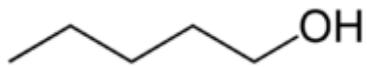
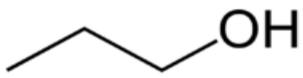
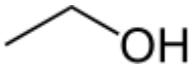
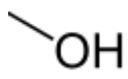
cossolventes deste álcool. Os PSHs dos componentes do sistema foram obtidos da literatura, além de serem estimados por metodologia de contribuição de grupos, proposta por Stefanis e Panayiotou (2008, 2012).

Para o álcool amílico ativo, um dos compostos que constituem o óleo fúsel, os PSHs não estão disponíveis na literatura. O álcool amílico ativo, 2-metil-1-butanol, é um isômero de posição do álcool isoamílico (3-metil-1-butanol). O álcool amílico ativo apresenta um carbono assimétrico, com quatro ligantes distintos, sendo este um composto opticamente ativo, ou seja, uma substância que desvia do plano de luz polarizada (FERREIRA, 2012).

Como visto anteriormente, a metodologia de contribuição de grupos permite prever os valores dos PSHs para compostos orgânicos sem que haja a necessidade de dados experimentais, baseando-se apenas na estrutura molecular característica de cada composto (Quadro 1). Os compostos de interesse são divididos em grupos de primeira e segunda ordens, sendo que a consideração dos grupos de segunda ordem melhora significativamente a precisão dos resultados. Para um melhor discernimento do método de contribuição de grupos, pode-se observar uma ilustração de como foi realizada a identificação dos grupos constituintes de cada molécula estudada. Para tanto, tomou-se como exemplo a molécula do álcool amílico ativo (Figura 22).

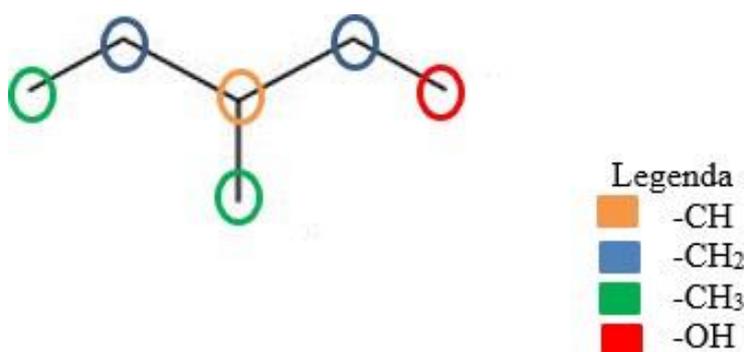
Além da estrutura molecular, um outro fator essencial para aplicação de ambos os métodos de contribuição de grupos de Stefanis e Panayiotou (2008, 2012) é o valor de contribuição de cada grupo constituinte do composto. Deste modo, pode-se observar nas Tabelas A1, A2, A3 e A4 presentes no Anexo A, respectivamente, as contribuições de grupos de primeira e segunda ordens para os parâmetros de solubilidade de dispersão, polar e de ligação de hidrogênio, de ambos os métodos de Stefanis e Panayiotou (2008, 2012).

Quadro 1. Fórmulas química e estrutural e estrutura química de cada um dos álcoois constituintes do óleo fúsel.

Composto (i)	Fórmula química	Fórmula estrutural	Estrutura química
Isoamílico	$C_5H_{12}O$	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$	
Amílico ativo	$C_5H_{12}O$	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2OH$	
Isobutanol	$C_4H_{10}O$	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	
n-Butanol	$C_4H_{10}O$	$CH_3(CH_2)_3OH$	
Pentanol	$C_5H_{12}O$	$CH_3(CH_2)_4OH$	
n-Propanol	C_3H_8O	$CH_3(CH_2)_2OH$	
Etanol	C_2H_5OH	CH_3CH_2OH	
Metanol	CH_4O	CH_3OH	

Fonte: Própria Autoria.

Figura 22. Identificação dos grupos constituintes da molécula de álcool amílico ativo.



Fonte: Própria Autoria.

Sendo assim, os PSHs para cada um dos álcoois presentes no óleo fúsel foram estimados pelos dois métodos propostos por Stefanis e Panayiotou (2008, 2012), sendo que, dentre eles apenas os álcoois superiores isoamílico e isobutanol possuem grupos de segunda ordem, como pode ser observado nas Tabelas 24 e 25.

Tabela 24. Predição dos parâmetros de solubilidade, δ_D , δ_P , δ_H , do álcool isoamílico, pelos dois métodos propostos por Stefanis e Panayiotou (2008, 2012).

PSH	Grupos de 1ª Ordem	N_i , ocorrências	(2008) C_i , contribuições	(2012) C_i , contribuições	(2008) $N_i * C_i$	(2012) $N_i * C_i$	
δ_D (MPa) ^{1/2}	CH ₃	2	-0,9714	-123,01	-1,9428	-246,02	
	CH ₂	2	-0,0269	1,82	-0,0538	3,64	
	CH	1	0,645	82,94	0,645	82,94	
	OH	1	-0,3462	-29,97	-0,3462	-29,97	
	Grupos de 2ª Ordem						
	(CH ₃) ₂ CH	1	0,046	7,63	0,046	7,63	
	Constante, C				17,3231	959,11	
$\Sigma N_i C_i + C$					15,6713	15,5835	
δ_P (MPa) ^{1/2}	CH ₃	2	-1,6448	-1,6444	-3,2896	-3,2888	
	CH ₂	2	-0,3045	-0,3141	-0,609	-0,6282	
	CH	1	0,6491	0,6051	0,6491	0,6051	
	OH	1	1,1404	1,0587	1,1404	1,0587	
	Grupos de 2ª Ordem						
	(CH ₃) ₂ CH	1	0,0019	0,0365	0,0019	0,0365	
	Constante, C				7,3548	7,6134	
$\Sigma N_i C_i + C$					5,2476	5,3967	
δ_H (MPa) ^{1/2}	CH ₃	2	-0,7813	-0,7458	-1,5626	-1,4916	
	CH ₂	2	-0,4119	-0,3877	-0,8238	-0,7754	
	CH	1	-0,2018	-0,2064	-0,2018	-0,2064	
	OH	1	7,1908	7,3609	7,1908	7,3609	
	Grupos de 2ª Ordem						
	(CH ₃) ₂ CH	1	0,3149	0,3019	0,3149	0,3019	
	Constante, C				7,9793	7,7003	
$\Sigma N_i C_i + C$					12,8968	12,8897	

Fonte: Própria Autoria.

Tabela 25. Predição dos parâmetros de solubilidade, δ_D , δ_P , δ_H , do álcool isobutanol, pelos dois métodos propostos por Stefanis e Panayiotou (2008, 2012).

PSH	Grupos de 1ª Ordem	N _i , ocorrências	(2008) C _i , contribuições	(2012) C _i , contribuições	(2008) N _i *C _i	(2012) N _i *C _i	
δ_D (MPa) ^{1/2}	CH ₃	2	-0,9714	-123,01	-1,9428	-246,02	
	CH ₂	1	-0,0269	1,82	-0,0269	1,82	
	CH	1	0,645	82,94	0,645	82,94	
	OH	1	-0,3462	-29,97	-0,3462	-29,97	
	Grupos de 2ª Ordem						
	(CH ₃) ₂ CH	1	0,046	7,63	0,046	7,63	
	Constante, C					17,3231	959,11
$\Sigma N_i C_i + C$					15,6982	15,5684	
δ_P (MPa) ^{1/2}	CH ₃	2	-1,6448	-1,6444	-3,2896	-3,2888	
	CH ₂	1	-0,3045	-0,3141	-0,3045	-0,3141	
	CH	1	0,6491	0,6051	0,6491	0,6051	
	OH	1	1,1404	1,0587	1,1404	1,0587	
	Grupos de 2ª Ordem						
	(CH ₃) ₂ CH	1	0,0019	0,0364	0,0019	0,0365	
	Constante, C					7,3548	7,6134
$\Sigma N_i C_i + C$					5,5521	5,7108	
δ_H (MPa) ^{1/2}	CH ₃	2	-0,7813	-0,7458	-1,5626	-1,4916	
	CH ₂	1	-0,4119	-0,3877	-0,4119	-0,3877	
	CH	1	-0,2018	-0,2064	-0,2018	-0,2064	
	OH	1	7,1908	7,3609	7,1908	7,3609	
	Grupos de 2ª Ordem						
	(CH ₃) ₂ CH	1	0,3149	0,3019	0,3149	0,3019	
	Constante, C					7,9793	7,7003
$\Sigma N_i C_i + C$					13,3087	13,2774	

Fonte: Própria Autoria.

Os demais álcoois de interesse apresentam em sua estrutura molecular apenas grupos de primeira ordem, e os cálculos para obtenção de seus PSHs, pelos dois métodos propostos por Stefanis e Panayiotou (2008, 2012), encontram-se expressos nas Tabelas 26 a 31.

Tabela 26. Predição dos parâmetros de solubilidade, δ_D , δ_P , δ_H , do álcool amílico ativo, pelos dois métodos propostos por Stefanis e Panayiotou (2008, 2012).

PSH	Grupos de 1ª Ordem	N _i , ocorrências	(2008) C _i , contribuições	(2012) C _i , contribuições	(2008) N _i *C _i	(2012) N _i *C _i
δ_D (MPa) ^{1/2}	CH ₃	2	-0,9714	-123,01	-1,9428	-246,02
	CH ₂	2	-0,0269	1,82	-0,0538	3,64
	CH	1	0,645	82,94	0,645	82,94
	OH	1	-0,3462	-29,97	-0,3462	-29,97
	Constante, C				17,3231	959,11
$\Sigma N_i C_i + C$					15,6253	15,5202
δ_P (MPa) ^{1/2}	CH ₃	2	-1,6448	-1,6444	-3,2896	-3,2888
	CH ₂	2	-0,3045	-0,3141	-0,609	-0,6282
	CH	1	0,6491	0,6051	0,6491	0,6051
	OH	1	1,1404	1,0587	1,1404	1,0587
	Constante, C				7,3548	7,6134
$\Sigma N_i C_i + C$					5,2457	5,3602
δ_H (MPa) ^{1/2}	CH ₃	2	-0,7813	-0,7458	-1,5626	-1,4916
	CH ₂	2	-0,4119	-0,3877	-0,8238	-0,7754
	CH	1	-0,2018	-0,2064	-0,2018	-0,2064
	OH	1	7,1908	7,3609	7,1908	7,3609
	Constante, C				7,9793	7,7003
$\Sigma N_i C_i + C$					12,5819	12,5878

Fonte: Própria Autoria.

Tabela 27. Predição dos parâmetros de solubilidade, δ_D , δ_P , δ_H , do n-butanol, pelos dois métodos propostos por Stefanis e Panayiotou (2008, 2012).

PSH	Grupos de 1ª Ordem	N _i , ocorrências	(2008) C _i , contribuições	(2012) C _i , contribuições	(2008) N _i *C _i	(2012) N _i *C _i
δ_D (MPa) ^{1/2}	CH ₃	1	-0,9714	-123,01	-0,9714	-123,01
	CH ₂	3	-0,0269	1,82	-0,0807	5,46
	OH	1	-0,3462	-29,97	-0,3462	-29,97
	Constante, C				17,3231	959,11
$\Sigma N_i C_i + C$					15,9248	15,8626
δ_P (MPa) ^{1/2}	CH ₃	1	-1,6448	-1,6444	-1,6448	-1,6444
	CH ₂	3	-0,3045	-0,3141	-0,9135	-0,9423
	OH	1	1,1404	1,0587	1,1404	1,0587
	Constante, C				7,3548	7,6134
$\Sigma N_i C_i + C$					5,9369	6,0854
δ_H (MPa) ^{1/2}	CH ₃	1	-0,7813	-0,7458	-0,7813	-0,7458
	CH ₂	3	-0,4119	-0,3877	-1,2357	-1,1631
	OH	1	7,1908	7,3609	7,1908	7,3609
	Constante, C				7,9793	7,7003
$\Sigma N_i C_i + C$					13,1531	13,1523

Fonte: Própria Autoria.

Tabela 28. Predição dos parâmetros de solubilidade, δ_D , δ_P , δ_H , do pentanol, pelos dois métodos propostos por Stefanis e Panayiotou (2008, 2012).

PSH	Grupos de 1ª Ordem	N _i , ocorrências	(2008) C _i , contribuições	(2012) C _i , contribuições	(2008) N _i *C _i	(2012) N _i *C _i
δ_D (MPa) ^{1/2}	CH ₃	1	-0,9714	-123,01	-0,9714	-123,01
	CH ₂	4	-0,0269	1,82	-0,1076	7,28
	OH	1	-0,3462	-29,97	-0,3462	-29,97
	Constante, C				17,3231	959,11
$\Sigma N_i C_i + C$					15,8979	15,8779
δ_P (MPa) ^{1/2}	CH ₃	1	-1,6448	-1,6444	-1,6448	-1,6444
	CH ₂	4	-0,3045	-0,3141	-1,218	-1,2564
	OH	1	1,1404	1,0587	1,1404	1,0587
	Constante, C				7,3548	7,6134
$\Sigma N_i C_i + C$					5,6324	5,7713
δ_H (MPa) ^{1/2}	CH ₃	1	-0,7813	-0,7458	-0,7813	-0,7458
	CH ₂	4	-0,4119	-0,3877	-1,6476	-1,5508
	OH	1	7,1908	7,3609	7,1908	7,3609
	Constante, C				7,9793	7,7003
$\Sigma N_i C_i + C$					12,7412	12,7646

Fonte: Própria Autoria.

Tabela 29. Predição dos parâmetros de solubilidade, δ_D , δ_P , δ_H , do n-propanol, pelos dois métodos propostos por Stefanis e Panayiotou (2008, 2012).

PSH	Grupos de 1ª Ordem	N _i , ocorrências	(2008) C _i , contribuições	(2012) C _i , contribuições	(2008) N _i *C _i	(2012) N _i *C _i
δ_D (MPa) ^{1/2}	CH ₃	1	-0,9714	-123,01	-0,9714	-123,01
	CH ₂	2	-0,0269	1,82	-0,0538	3,64
	OH	1	-0,3462	-29,97	-0,3462	-29,97
	Constante, C				17,3231	959,11
$\Sigma N_i C_i + C$					15,9517	15,8486
δ_P (MPa) ^{1/2}	CH ₃	1	-1,6448	-1,6444	-1,6448	-1,6444
	CH ₂	2	-0,3045	-0,3141	-0,609	-0,6282
	OH	1	1,1404	1,0587	1,1404	1,0587
	Constante, C				7,3548	7,6134
$\Sigma N_i C_i + C$					6,2414	6,3995
δ_H (MPa) ^{1/2}	CH ₃	1	-0,7813	-0,7458	-0,7813	-0,7458
	CH ₂	2	-0,4119	-0,3877	-0,8238	-0,7754
	OH	1	7,1908	7,3609	7,1908	7,3609
	Constante, C				7,9793	7,7003
$\Sigma N_i C_i + C$					13,565	13,540

Fonte: Própria Autoria.

Tabela 30. Predição dos parâmetros de solubilidade, δ_D , δ_P , δ_H , do etanol, pelos dois métodos propostos por Stefanis e Panayiotou (2008, 2012).

PSH	Grupos de 1ª Ordem	N _i , ocorrências	(2008) C _i , contribuições	(2012) C _i , contribuições	(2008) N _i *C _i	(2012) N _i *C _i
δ_D (MPa) ^{1/2}	CH ₃	1	-0,9714	-123,01	-0,9714	-123,01
	CH ₂	1	-0,0269	1,82	-0,0269	1,82
	OH	1	-0,3462	-29,97	-0,3462	-29,97
	Constante, C				17,3231	959,11
$\Sigma N_i C_i + C$					15,9786	15,8339
δ_P (MPa) ^{1/2}	CH ₃	1	-1,6448	-1,6444	-1,6448	-1,6444
	CH ₂	1	-0,3045	-0,3141	-0,3045	-0,3141
	OH	1	1,1404	1,0587	1,1404	1,0587
	Constante, C				7,3548	7,6134
$\Sigma N_i C_i + C$					6,5459	6,7136
δ_H (MPa) ^{1/2}	CH ₃	1	-0,7813	-0,7458	-0,7813	-0,7458
	CH ₂	1	-0,4119	-0,3877	-0,4119	-0,3877
	OH	1	7,1908	7,3609	7,1908	7,3609
	Constante, C				7,9793	7,7003
$\Sigma N_i C_i + C$					13,9769	13,9277

Fonte: Própria Autoria.

Tabela 31. Predição dos parâmetros de solubilidade, δ_D , δ_P , δ_H , do metanol, pelos dois métodos propostos por Stefanis e Panayiotou (2008, 2012).

PSH	Grupos de 1ª Ordem	N_i , ocorrências	(2008) C_i , contribuições	(2012) C_i , contribuições	(2008) $N_i * C_i$	(2012) $N_i * C_i$
δ_D (MPa) ^{1/2}	CH ₃	1	-0,9714	-123,01	-0,9714	-123,01
	OH	1	-0,3462	-29,97	-0,3462	-29,97
	Constante, C				17,3231	959,11
$\Sigma N_i C_i + C$					16,0055	15,8191
δ_P (MPa) ^{1/2}	CH ₃	1	-1,6448	-1,6444	-1,6448	-1,6444
	OH	1	1,1404	1,0587	1,1404	1,0587
	Constante, C				7,3548	7,6134
$\Sigma N_i C_i + C$					6,8504	7,0277
δ_H (MPa) ^{1/2}	CH ₃	1	-0,7813	-0,7458	-0,7813	-0,7458
	OH	1	7,1908	7,3609	7,1908	7,3609
	Constante, C				7,9793	7,7003
$\Sigma N_i C_i + C$					14,3888	14,3154

Fonte: Própria Autoria.

Posteriormente, com o intuito de validar o método de contribuição de grupos adotado, os valores dos PSHs estimados foram comparados com os dados experimentais encontrados na literatura. A Tabela 32 contém, além dos dados experimentais e dos estimados, os desvios relativos existentes entre eles. Esta Tabela também apresenta os valores da diferença de energia relativa dos compostos (RED), sendo esse um dos fatores que permite analisar a afinidade existente entre o soluto e o solvente. A RED consiste na razão $R_a - R_0$, sendo que R_0 representa o raio da esfera de solubilidade do soluto analisado, calculado por meio da Equação 50.

Tabela 32. Parâmetros de solubilidade de Hansen (MPa^{1/2}) e diferença de energia relativa (RED) dos álcoois constituintes do óleo fúsel.

Componente (i)	δ_D^a			δ_P^b			δ_H^c			δ_T^d			Desvios (%)								RED
	Exp ^f	Est ^g	Est ^h	Exp ^f	Est ^g	Est ^h	Exp ^f	Est ^g	Est ^h	Exp ^f	Est ^g	Est ^h	δ_D^g	δ_D^h	δ_P^g	δ_P^h	δ_H^g	δ_H^h	δ_T^g	δ_T^h	
Isoamílico	15,8	15,67	15,58	5,2	5,25	5,40	13,3	12,89	12,89	21,3	20,96	20,93	0,82	1,39	0,96	3,85	3,01	3,08	1,58	1,72	0,210
Amílico ativo	-	15,63	15,52	-	5,25	5,36	-	12,58	12,59	-	20,74	20,69	-	-	-	-	-	-	-	-	0,187
Isobutanol	15,1	15,69	15,57	5,7	5,55	5,71	15,9	13,31	13,28	22,66	21,32	21,24	3,97	3,11	2,63	0,18	16,29	16,48	5,90	6,25	0,292
n-Butanol	16	15,92	15,86	5,7	5,94	6,09	15,8	13,15	13,15	23,20	21,49	21,49	0,50	0,88	4,21	6,84	16,77	16,77	7,36	7,36	0,292
Pentanol	15,9	15,89	15,88	4,5	5,63	5,77	13,9	12,74	12,76	21,59	21,14	21,17	0,06	0,13	25,11	28,22	8,35	8,20	2,10	1,96	0,226
n-Propanol	16	15,95	15,85	6,8	6,24	6,40	17,4	13,57	13,54	24,60	21,85	21,81	0,31	0,94	8,24	5,88	22,01	22,18	11,17	11,33	0,349
Etanol	15,8	15,98	15,83	8,8	6,55	6,71	19,4	13,98	13,93	26,52	22,22	22,13	1,14	0,19	25,57	23,75	27,94	28,20	16,22	16,56	0,428
Metanol	15,1	16,01	15,82	12,3	6,85	7,03	22,3	14,39	14,32	29,61	22,59	22,46	6,03	4,77	44,31	42,85	35,47	55,78	23,70	24,14	0,557
Água	15,5	-	-	16	-	-	42,3	-	-	47,81	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,184

^aPSH de dispersão; ^bPSH de dipolo molecular; ^cPSH de pontes de hidrogênio; ^dPSH total (Equação 42); ^eDesvio (%) = $ABS|((\delta_{exp} - \delta_{est})/\delta_{exp}) * 100|$; ^fHansen (2000); ^gPSHs estimados de acordo com o método de contribuição de grupos proposto por Stefanis e Panayiotou (2008). ^hPSHs estimados de acordo com o método de contribuição de grupos proposto por Stefanis e Panayiotou (2012).

Fonte: Própria Autoria.

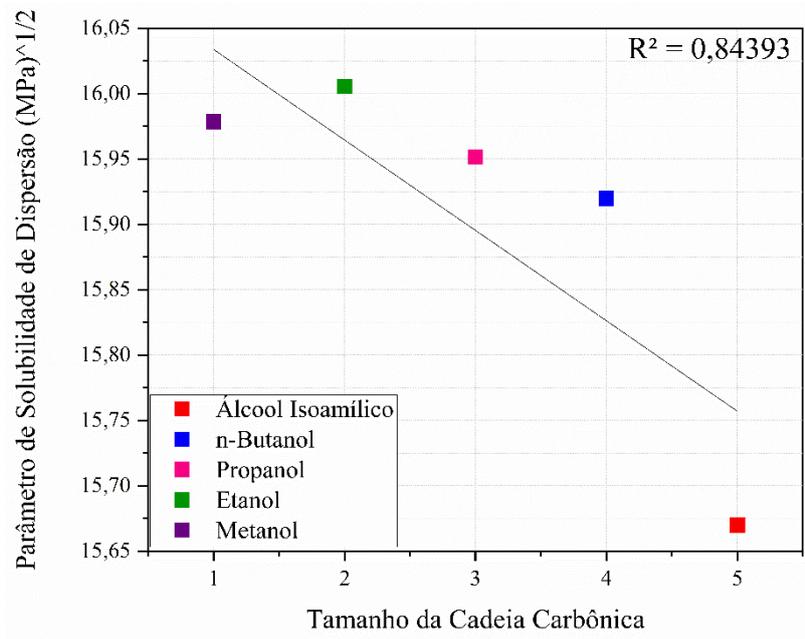
É válido notar que, como mencionado anteriormente, a presença de grupos de segunda ordem melhora a precisão das estimativas, uma vez que são baseados na teoria da conjugação, fornecendo um significado físico para o método. Diferente dos grupos de primeira ordem, os quais descrevem a base estrutural molecular dos compostos (STEFANIS; PANAYIOTOU, 2008). Portanto, é coerente o fato de os álcoois isoamílico e isobutanol apresentarem desvios relativos referentes aos parâmetros polar e de ligação de hidrogênio significativamente inferiores aos demais álcoois analisados.

Um ponto importante sugerido por Stefanis e Panayiotou (2008) é o de que a metodologia proposta é confiável quando utilizada para prever os PSHs de compostos que contenham três ou mais átomos de carbono em sua estrutura. Esta observação explica o fato do etanol e do metanol apresentarem valores de desvio mais altos, principalmente para os parâmetros referentes às interações moleculares dipolo e de pontes de hidrogênio.

Stefanis e Panayiotou (2012) atualizaram sua metodologia de cálculo por contribuição de grupos e obtiveram melhores ajustes dos dados experimentais ao parâmetro de dispersão. Essa modificação na metodologia levou, portanto, à maior precisão quando comparada ao método proposto anteriormente pelos mesmos autores (STEFANIS e PANAYIOTOU, 2008). Analisando os valores de desvios relativos apresentados na Tabela 32, nota-se que quando aplicado o método revisado houve uma redução dos valores dos desvios, principalmente dos valores do parâmetro de dispersão para os álcoois de cadeia curta (etanol e metanol). Entretanto, para outros compostos, não houve uma melhora significativa nos resultados.

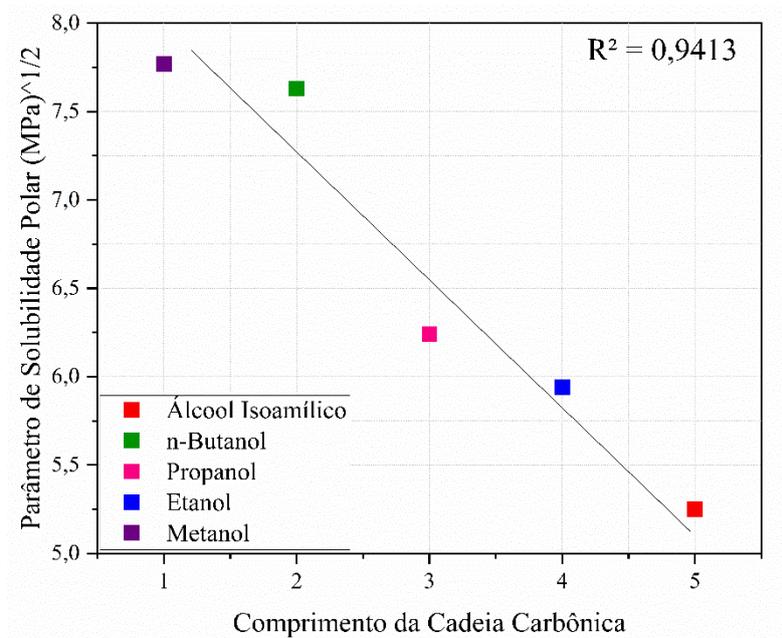
Além disso, observando os desvios relativos expressos em módulo, nota-se uma tendência de diminuição destes com o aumento do número de carbonos presentes nas moléculas dos álcoois. Tal comportamento está ilustrado nas Figuras 23, 24 e 25, as quais referem-se, respectivamente, à correlação existente entre o tamanho da cadeia carbônica e os parâmetros de solubilidade de dispersão, polar e de ligação de hidrogênio. Também é possível verificar que o aumento da cadeia carbônica ocasiona uma redução do valor do PSH total, como pode ser notado na Figura 26. Nestas Figuras são mostrados os valores dos PSHs disponíveis na literatura.

Figura 23. Parâmetros de solubilidade de dispersão de Hansen em função do comprimento da cadeia carbônica.



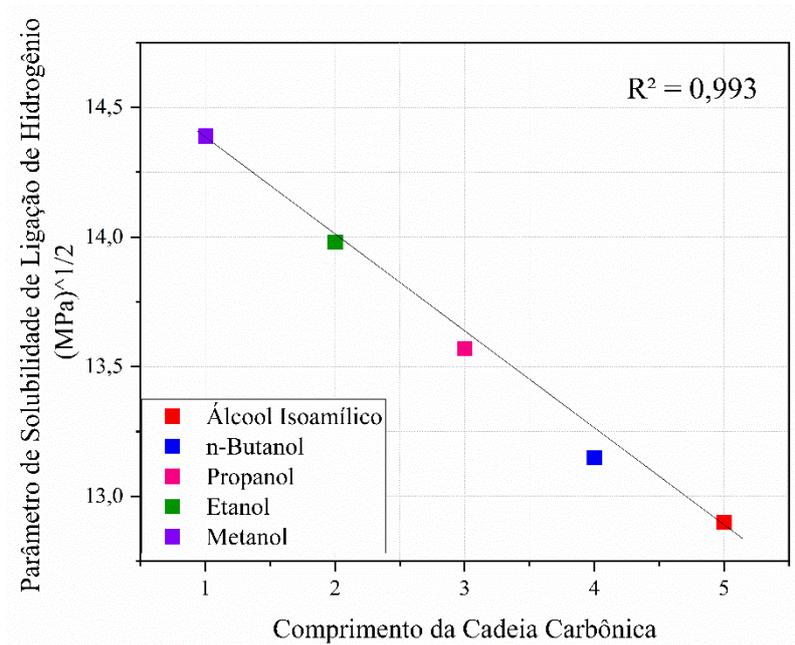
Fonte: Própria Autoria.

Figura 24. Parâmetros de solubilidade polar de Hansen em função do comprimento da cadeia carbônica.



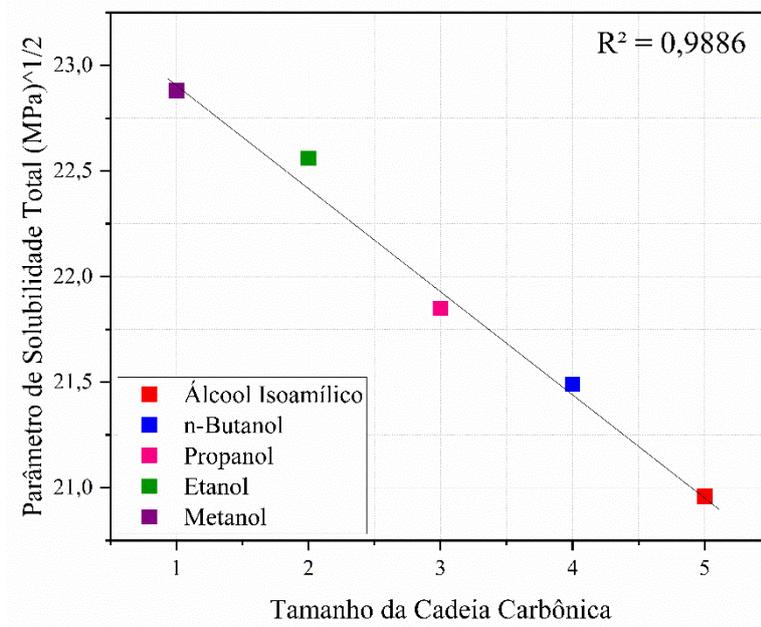
Fonte: Própria Autoria.

Figura 25. Parâmetros de solubilidade de ligação de hidrogênio de Hansen em função do comprimento da cadeia carbônica.



Fonte: Própria Autoria.

Figura 26. Parâmetros de solubilidade total de Hansen em função do comprimento da cadeia carbônica.



Fonte: Própria Autoria.

A variação dos valores dos parâmetros de dispersão do etanol para o álcool isoamílico é de $5,2 \text{ MPa}^{1/2}$, enquanto para o parâmetro de ligação de hidrogênio é de $6,1 \text{ MPa}^{1/2}$. Sendo assim, pode-se inferir que o parâmetro de ligação de hidrogênio sofre uma maior influência do comprimento da cadeia carbônica do que o parâmetro de dispersão. O mesmo foi observado por Batista (2010) em seu estudo sobre a determinação dos PSHs de ésteres graxos etílicos.

Além disso, através dos coeficientes de determinação apresentados nas Figuras 23, 24 e 25 nota-se que há uma melhor correlação entre o aumento da cadeia carbônica e os parâmetros de solubilidade de ligação de hidrogênio e polar, do que com os parâmetros de solubilidade de dispersão. Tal comportamento pode ser associado ao fato de que os parâmetros de dispersão estão ligados às forças de London, as quais não apresentam diminuição com o aumento da cadeia carbônica. Com base na Tabela 32, analisando o tamanho da cadeia carbônica dos álcoois, nota-se que quanto maior o número de átomos de carbono, menor é a RED, ou seja, o comprimento da cadeia carbônica do álcool influencia diretamente no seu poder de solubilização. Quanto maior a cadeia carbônica, menor a solubilidade do álcool em fase aquosa e, conseqüentemente, maior sua afinidade pelo óleo. Lembrando que valores de RED superiores a 1 indicam uma baixa afinidade e, conseqüentemente, baixa solubilidade entre os compostos (HANSEN, 2000). Como pode ser visto na Tabela 32, todos os solventes envolvidos exceto a água, apresentam valores de RED inferiores a 1, ou seja, encontram-se dentro da esfera de solubilidade do óleo de soja (SANTOS et al., 2015, BARROS et al., 2010).

Após a análise de cada um dos álcoois, objetivou-se estimar os PSHs do próprio óleo fúsel, para posteriormente avaliar a influência da sua utilização como cossolvente do etanol. Como o óleo fúsel trata-se de uma mistura, os PSHs foram calculados com base na fração mássica de seus constituintes (Equações 46 a 48). Foi considerada a composição obtida por Ferreira et al. (2013) e, também, uma composição em fração mássica dos constituintes do óleo fúsel em base livre de água (Tabela 33).

Tabela 33. Composição do óleo fúsel em fração mássica (w_i).

Componente (i)	w_i no óleo fúsel ^a	w_i no óleo fúsel, em base livre de água
Isoamílico	0,557	0,6577
Amílico ativo	0,1207	0,1425
Isobutanol	0,0671	0,0792
n-Butanol	0,0057	0,0067
Pentanol	0,0003	0,0004
Propanol	0,0094	0,0111
Etanol	0,0866	0,1023
Metanol	0,0002	0,0002
Água	0,1531	-

Fonte: Adaptado de Ferreira et al. (2013).

Partindo da composição exposta na Tabela 33, os valores dos PSHs para o óleo fúsel nas duas condições propostas, em base livre de água e contendo água em sua composição foram calculados e estão apresentados na Tabela 34. Desta maneira, foi possível analisar o efeito causado pela presença de água na solubilidade entre o óleo de soja e o solvente em questão, através do cálculo da Ra (Equação 49).

Desta forma, nota-se que a presença da água no solvente aumenta significativamente o valor de Ra, ou seja, reduz a afinidade entre o óleo de soja e o óleo fúsel.

Tabela 34. Parâmetros de Solubilidade (δ_D , δ_P , δ_H e δ_T) do óleo fúsel e distância soluto-solvente (Ra) entre o óleo fúsel e o óleo de soja.

Solvente	δ_D	δ_P	δ_H	δ_T	Ra
I ^a	15,69	7,22	18,41	25,25	12,07
II ^b	15,67	7,04	17,49	24,52	11,14
III ^c	15,59	5,47	17,48	24,05	10,76
IV ^a	15,73	5,64	14,06	21,86	7,50
V ^b	15,71	5,42	13,01	21,10	6,40
VI ^c	15,60	5,57	13,00	21,06	6,41

Solventes: I/II/III – Óleo fúsel; IV/V/VI – Óleo fúsel livre de água.

^a Os PSHs de cada composto constituinte do óleo fúsel foram obtidos na literatura; ^b Os PSHs de cada composto constituinte do óleo fúsel foram calculados através do método de Stefanis e Panayiotou (2008); ^c Os PSHs de cada composto constituinte do óleo fúsel foram calculados através do método de Stefanis e Panayiotou (2012).

Fonte: Própria Autoria.

Outro fator a ser considerado é que existem constituintes do óleo fúsel que, assim como a água, influenciam negativamente na solubilidade, como o metanol e o etanol presentes na mistura. Desta maneira, é válido sugerir que o subproduto da indústria sucroalcooleira seja submetido a uma etapa de processo para retirada de água de sua composição, caso seja destinado a ser aplicado como cossolvente na extração da fração lipídica do material oleaginoso, não necessitando de nenhuma etapa de purificação adicional.

Posteriormente, considerando a possibilidade de utilização do óleo fúsel em base livre de água como cossolvente do etanol absoluto, foram calculados os PSHs para diferentes composições da mistura de solventes partindo do método de contribuição de grupos de Stefanis e Panayiotou (2008), sendo estes valores apresentados na Tabela 35. Nesta Tabela estão também apresentados os respectivos valores de Ra e os ganhos de solubilidade das misturas, expressos em porcentagem, calculados de acordo com a Equação 78.

$$Ganho (\%) = \left(\frac{Ra^I - Ra^{II}}{Ra^I} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 78}$$

Sendo que Ra^I corresponde à distância entre o óleo de soja e o solvente puro (etanol absoluto), enquanto Ra^{II} equivale à distância entre o soluto e a mistura de solventes (etanol com diferentes proporções mássicas de óleo fúsel).

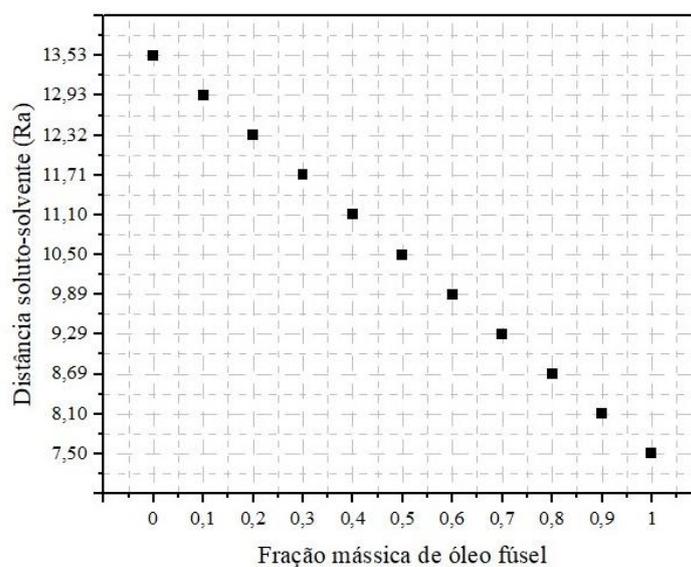
Tabela 35. Valores de PSHs, Ra e ganhos de solubilidade para as misturas de solventes compostas por etanol absoluto e óleo fúsel em base livre de água.

Composição da mistura		Parâmetros de solubilidade de Hansen da mistura			Ra	Ganho
Etanol	Óleo Fúsel	δ_D	δ_P	δ_H	Óleo de soja - mistura de solventes	(%)
1	0	15,80	8,80	19,40	13,53	
0,9	0,1	15,79	8,48	18,87	12,93	4,50
0,8	0,2	15,78	8,17	18,34	12,32	9,00
0,7	0,3	15,78	7,85	17,81	11,71	13,49
0,6	0,4	15,77	7,53	17,28	11,10	17,97
0,5	0,5	15,76	7,22	16,75	10,50	22,44
0,4	0,6	15,75	6,90	16,22	9,89	26,90
0,3	0,7	15,75	6,59	15,69	9,29	31,35
0,2	0,8	15,74	6,27	15,15	8,69	35,78
0,1	0,9	15,73	5,95	14,62	8,10	40,19
0	1	15,72	5,64	14,09	7,50	44,57

Fonte: Própria Autoria.

Enfatizando os dados apresentados na Tabela 35, tem-se a Figura 27, a qual ilustra o comportamento do valor de Ra com aumento da fração mássica de óleo fúsel (cossolvente) na composição do solvente misto.

Figura 27. Distância soluto-solvente (Ra) em função da fração mássica de óleo fúsel adicionada ao etanol.



Fonte: Própria Autoria.

A Tabela 36 apresenta uma compilação das informações mais relevantes apresentadas até o momento, com o intuito de facilitar a análise dos resultados. Nota-se que o valor de Ra para o solvente misto composto por 90 % de etanol absoluto e 10 % de óleo fúsel em base livre de água, resultaria em um ganho de solubilidade do óleo vegetal no solvente de 4,5 % em relação ao etanol absoluto. Quando esses valores são comparados com os resultados do estudo de solubilidade do solvente misto constituído por etanol e álcool isoamílico, nota-se um ganho de solubilidade semelhante (5 %), analisando a mesma proporção. Por sua vez, o uso do n-butanol como cossolvente do etanol resulta em um ganho de solubilidade de aproximadamente 3,5 %. Portanto, tanto os álcoois superiores analisados quanto o óleo fúsel desidratado mostram-se como sendo boas alternativas de cossolvente do etanol absoluto para aplicações como, por exemplo, a extração de óleo de soja.

Tabela 36. Distância soluto-solvente (Ra) calculada entre o óleo de soja e os solventes de interesse.

Compostos	Ra
Hexano	7,88
Etanol absoluto	13,53
n-Butanol	9,23
Álcool isoamílico	6,65
Óleo fúsel (base livre de água)	7,5
Solvente misto (etanol com 10 % de álcool isoamílico)	12,84
Solvente misto (etanol com 10 % de óleo fúsel em base livre de água)	12,95

Fonte: Própria Autoria.

5.5 Descrição matemática das propriedades físicas dos sistemas binários e ternários

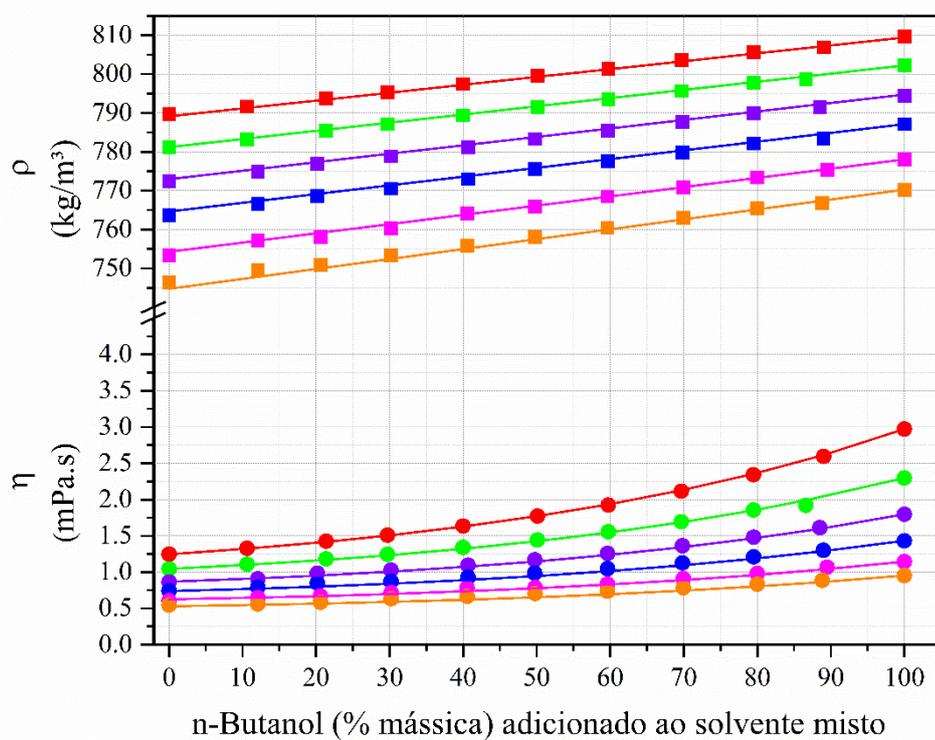
5.5.1 Misturas binárias

É possível observar nas Figuras 28 e 29 os modelos que melhor descreveram o comportamento das propriedades físicas das misturas binárias, sendo eles a Regra de Mistura Simples (Equação 69) e o modelo de Grunberg-Nissan (Equação 75) para ρ e η , respectivamente, ambos modelos em fração mássica.

A descrição dos dados experimentais de densidade através da Regra de Mistura Simples mostrou-se eficiente para os sistemas estudados. Foram obtidos coeficiente de determinação (R^2) de 0,9983 e desvio relativo médio (DRM) variando de 0 a 0,31 % para

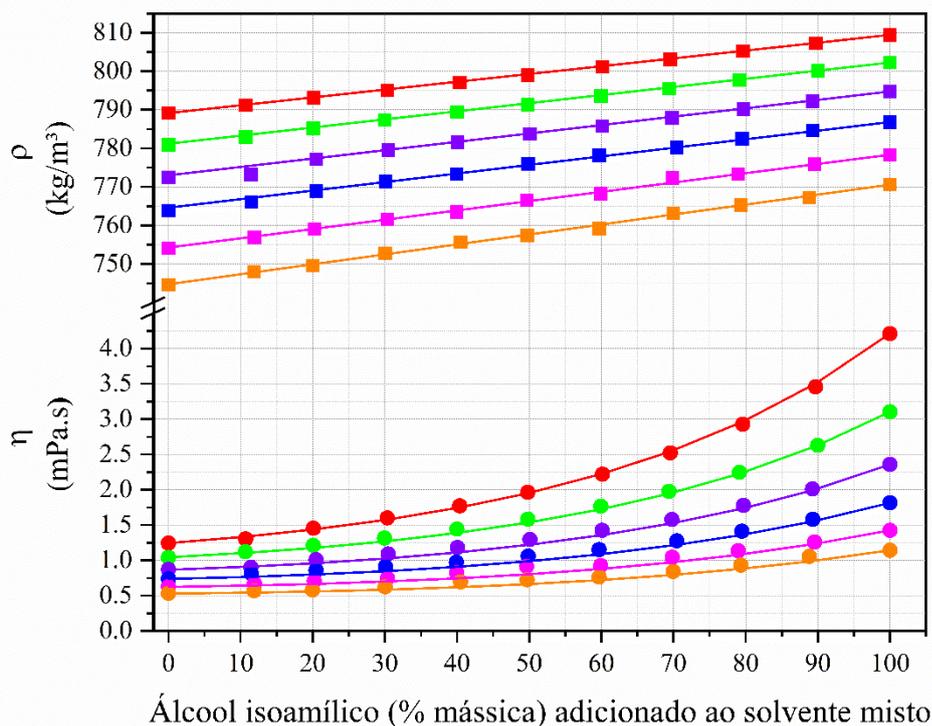
a mistura de etanol e n-butanol (Figura 28), e R^2 de 0,9996 e DRM variando de 0 a 0,14 % para a mistura de etanol com álcool isoamílico (Figura 29).

Figura 28. Efeito da temperatura e da adição de cossolvente nas propriedades físicas das misturas binárias compostas por: etanol + n-butanol. Dados experimentais: (■) densidade (ρ , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$); (●) viscosidade dinâmica (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$). Dados calculados: ρ , Regra de Mistura Simples (Equação 69), em fração mássica; η , Grunberg-Nissan (Equação 75), em fração mássica; Temperaturas: 20 °C —; 30 °C —; 40 °C —; 50 °C —; 60 °C —; 70 °C —.



Fonte: Própria Autoria.

Figura 29. Efeito da temperatura e da adição de cossolvente nas propriedades físicas das misturas binárias compostas por: etanol + álcool isoamílico. Dados experimentais: (■) densidade (ρ , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$); (●) viscosidade dinâmica (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$). Dados calculados: ρ , Regra de Mistura Simples (Equação 69), em fração mássica; η , Grunberg-Nissan (Equação 75), em fração mássica; Temperaturas: 20 °C —; 30 °C —; 40 °C —; 50 °C —; 60 °C —; 70 °C —.

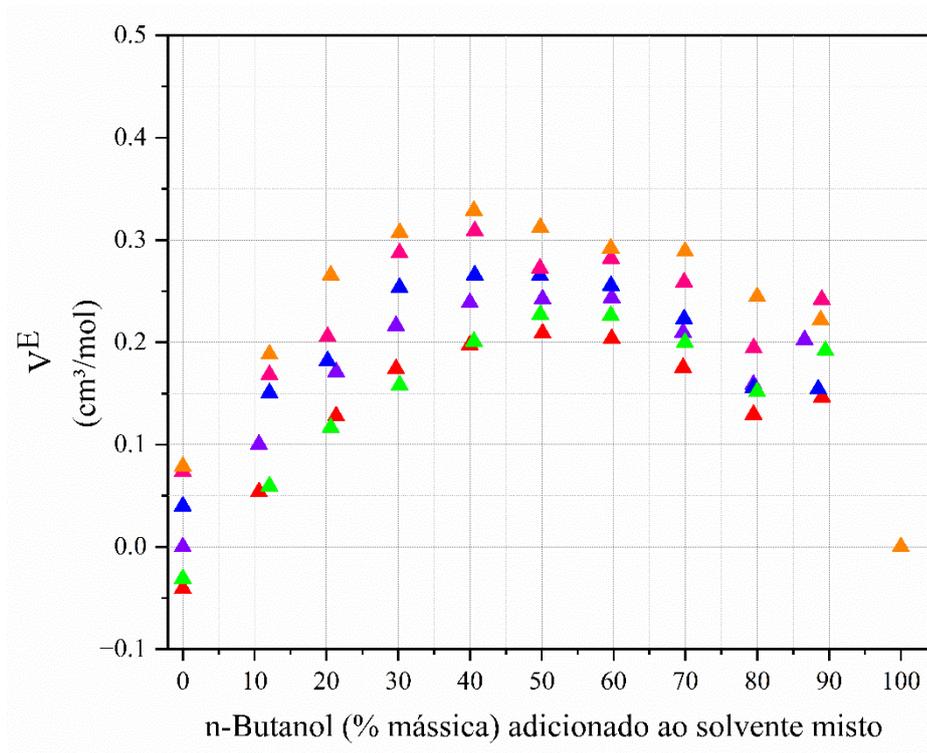


Fonte: Própria Autoria.

A eficiência do modelo adotado para estimar a densidade de ambas as misturas pode ser confirmada pelos baixos valores de V^E , os quais variaram de -0,076 a 0,37 para a mistura com n-butanol e de -0,065 a 0,54 para mistura com álcool isoamílico e encontram-se apresentados nas Figuras 30 e 31, respectivamente. De acordo com Benson et al. (1981), os valores positivos do V^E estão relacionados à quebra das forças de coesão e interações desfavoráveis entre moléculas distintas, enquanto os valores negativos são atribuídos à dois fenômenos distintos. Um deles é o efeito estrutural relacionado à acomodação das moléculas que compõem o sistema, como consequência dos volumes molares dos compostos. Por outro lado, acontecem interações específicas provenientes das interações entre moléculas diferentes por transferência de carga e interações dipolo-

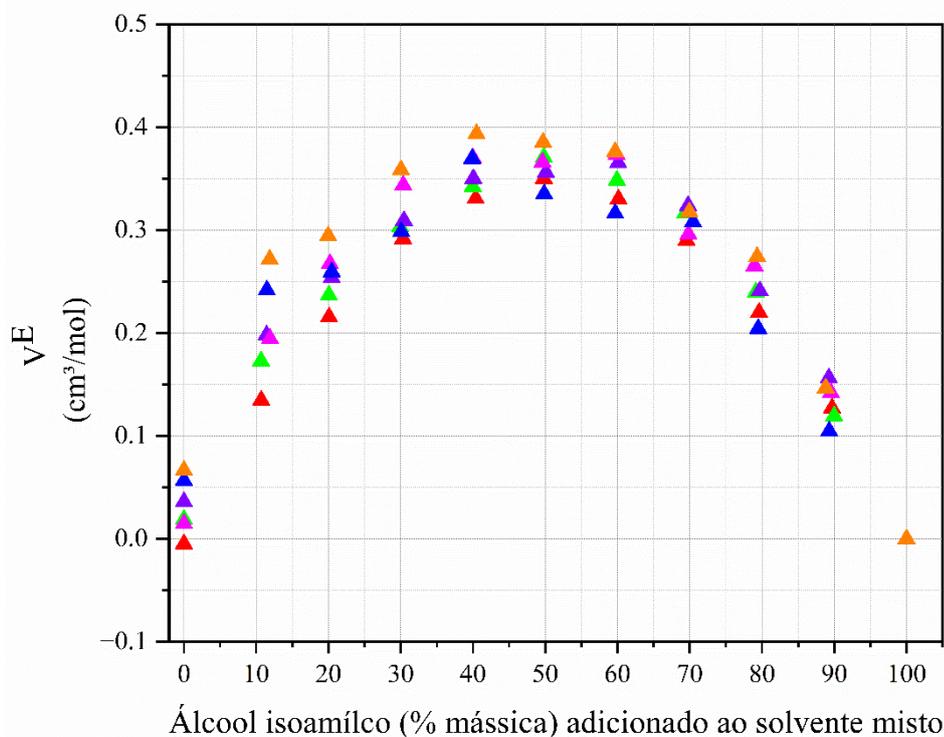
dipolo (BENSON et al., 1981). Os baixos valores de V^E e o bom desempenho da Regra de Mistura Simples para descrição dos dados indicam que as misturas de álcoois apresentam comportamento próximo à solução ideal.

Figura 30. Efeito da temperatura e da adição de cossolvente no volume molar em excesso (V^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) (Equação 70), das misturas binárias compostas por: etanol + n-butanol; Temperaturas: 20 °C —; 30 °C —; 40 °C —; 50 °C —; 60 °C —; 70 °C —.



Fonte: Própria Autoria.

Figura 31. Efeito da temperatura e da adição de cossolvente no volume molar em excesso (V^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) (Equação 70), das misturas binárias compostas por: etanol + álcool isoamílico; Temperaturas: 20 °C —; 30 °C —; 40 °C —; 50 °C —; 60 °C —; 70 °C —.



Fonte: Própria Autoria.

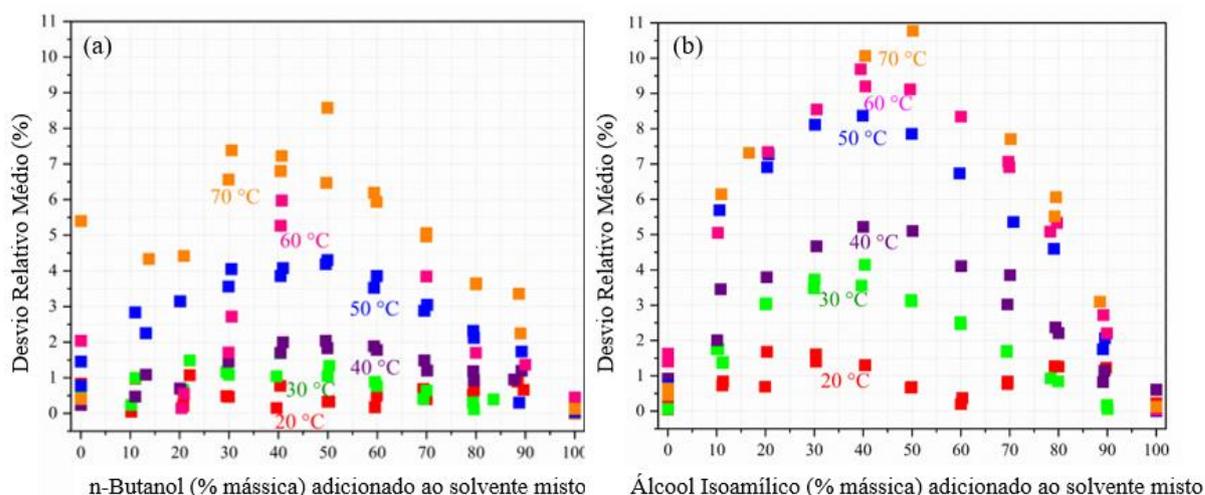
A partir das Figuras 28 e 29 verifica-se que os dados experimentais de viscosidade dos solventes mistos apresentaram diminuição com o aumento da temperatura e aumento devido a adição de cossolvente. O modelo que melhor descreveu este comportamento para os dois solventes mistos foi o de Grunberg-Nissan (Equação 75) em fração mássica.

O cálculo do DRM entre os dados de viscosidade experimentais e os calculados pelo modelo de Grunberg-Nissan variaram de 0,48 a 4,33 % para a mistura etanol + n-butanol, enquanto que para mistura etanol + álcool isoamílico, este apresentou-se entre 0,21 e 5,0 %.

Na Figura 32 são mostrados os DRM obtidos pela descrição da viscosidade através do modelo de Grunberg-Nissan em função da porcentagem de cossolvente na faixa de temperatura estudada. É possível observar que em ambas as misturas os DRM comportaram-se de forma similar, aumentando com o acréscimo de temperatura e atingindo valores mais elevados na presença de 30 a 70 % de cossolvente. Essa tendência

de comportamento apresentada pelos DRM seguiu a não idealidade do sistema, indicando que apesar dos elevados valores de coeficiente de determinação obtidos e dos baixos desvios relativos calculados, tem-se uma limitação no modelo utilizado.

Figura 32. Desvio relativo médio (%) entre dados experimentais de viscosidade dinâmica e calculados pelo modelo de Grunberg-Nissan para as misturas binárias. (a) Etanol + n-butanol; (b) etanol + álcool isoamílico, nas temperaturas de 20, 30, 40, 50, 60 e 70 °C.



Fonte: Própria Autoria.

5.5.2 Sistemas Ternários

Os parâmetros de interação dos modelos de Grunberg-Nissan (Equação 75) e de Jouyban-Acree (Equação 76) ajustados aos dados experimentais das propriedades físicas dos dois sistemas ternários estudados, nas temperaturas de 25, 40 e 55 °C estão dispostos nas Tabelas 37 e 38.

Neste contexto, os valores de DMR entre os dados experimentais e os calculados pelos diferentes modelos matemáticos adotados para descrição das propriedades físicas (ρ e η) dos sistemas ternários, calculados pela Equação 77, podem ser vistos nas Tabelas 39 e 40.

Tabela 37. Parâmetros de interação dos modelos de Grunberg-Nissan e de Jouyban-Acree ajustados aos dados experimentais de densidade e viscosidade dinâmica para sistemas compostos por óleo de soja, etanol e n-butanol.

Parâmetros	Densidade		Viscosidade Dinâmica			
	Marquardt	Marquardt	Marquardt	Marquardt	Newton– Raphson	Marquardt
	JA ^a	JA ^b	GN ^a	GN ^b	JA ^a	JA ^b
Sistema: Óleo de Soja (1) + Etanol (2) + n-Butanol (3) a 25,0 °C						
A0						9333,9
A1	-8,156					
A2		-2499				
B0		526			-790,2	
B1	-9,7977	1950,4			-433,5	
B2		2356,1				11516,5
C0						
C1						
C2	-15,509					-47,7839
D0		4186,8				61170
D1		12033,3			1370	204605
D2		9861,6				160523
G12			0,1015	42,5668		
G13			-6,7388	20,7195		
G23			0,5205	2,7455		
Sistema: Óleo de Soja (1) + Etanol (2) + n-Butanol (3) a 40,0 °C						
A0					7799,6	-1049273
A1						
A2					-12071,9	4777018
B0	-1,021					-585362
B1					635,8	-1048982
B2						-452258
C0		291,5				
C1		265				

C2	-9,3424		740,7	-557,1
D0			-21882,4	7463621
D1			-15173,9	9309786
D2			-7058,7	3194400
G12		-10,0224	40,5696	
G13		0,8256	24,3229	
G23		-1,9873	5,6225	
Sistema: Óleo de Soja (1) + Etanol (2) + n-Butanol (3) a 55,0 °C				
A0			150109	405838
A1				
A2	459,9		-88534	
B0	-39,7306	-12578,9		92037,4
B1	-161,2	-25666,2	-742,5	215186
B2	-116,8	-12172,4	-1840,1	133412
C0				
C1				
C2	-230,8			
D0			-306903	-859357
D1			-167303	-480105
D2				
G12		10,388	35,8173	
G13		-3,3858	33,2357	
G23		-1,7711	10,2523	

^a Ajuste realizado em fração mássica; ^b Ajuste realizado em fração molar. GN: modelo de Grunberg-Nissan (Equação 75); JA: modelo de Jouyban-Acree (Equação 76).

Fonte: Própria Autoria.

Tabela 38. Parâmetros de interação dos modelos de Grunberg-Nissan e de Jouyban-Acree ajustados aos dados experimentais de densidade e viscosidade dinâmica para sistemas compostos por óleo de soja, etanol e álcool isoamílico.

Parâmetros	Densidade		Viscosidade dinâmica			
	Marquardt	Marquardt	Newton– Raphson	Newton– Raphson	Newton– Raphson	Marquardt
	JA ^a	JA ^b	GN ^a	GN ^b	JA ^a	JA ^b
Sistema: Óleo de Soja (1) + Etanol (2) + Álcool Isoamílico (4) a 25,0 °C						
A0					427	
A1	-69,6413				-3554,8	
A2	-274,4	46865,8			2239,8	
B0					-807,5	3811,4
B1					-421,8	10472,9
B2						18801,9
C0						
C1	-520,7				-137,4	
C2	-495,8	160,6				
D0		-31175,8			1783,8	26054,3
D1	1683,7	-101331			6808,5	80909,5
D2		-76353,3				79918,2
G12			0,1296	40,2886		
G13			-6,7409	16,967		
G23			0,646	3,3929		
Sistema: Óleo de Soja (1) + Etanol (2) + Álcool Isoamílico (4) a 40,0 °C						
A0		-98127,3			427,8	
A1	-66,1588				859,4	
A2		217819				
B0	4,2793	23931,4			-1801,7	-109489
B1	-1,7039	63162,1			-98,9782	-313263
B2		40233,9				-212795
C0						
C1	-112					

C2	-117,6		
D0		-159395	
D1	297	-712753	
D2		-434806	
G12		-0,3867	57,0777
G13		-4,3356	23,5387
G23		0,3408	4,1553

Sistema: Óleo de Soja (1) + Etanol (2) + Álcool Isoamílico (4) a 55,0 °C

A0		967110		146153
A1	-66,1588	1671291		
A2				
B0		-106954	2670	78903
B1	-1,7039		-2543,7	-120847
B2		111018	-10543,2	-90095
C0		6808,5	79960,2	1183,8
C1		13456,8	178757	-70155,8
C2		6632,4	12229	-6437
D0			-98359,1	
D1				-18251
D2		-754880		
G12		15,6879	-3416,4	
G13		-4,3023	69,7474	
G23		1,3205	60,492	

^a Ajuste realizado em fração mássica; ^b Ajuste realizado em fração molar, GN: modelo de Grunberg-Nissan (Equação 75); JA: modelo de Jouyban-Acree (Equação 76),

Fonte: Própria Autoria,

Tabela 39. Desvio relativo médio (Δ , %) entre valores experimentais e calculados de densidade (ρ) e viscosidade dinâmica (η) para o sistema ternário composto por Óleo de soja + Etanol + n-Butanol, considerando diferentes modelos matemáticos, nas temperaturas de 25,0; 40,0 e 55,0 (\pm 0,1) °C.

	$\Delta\rho$ (%)								$\Delta\eta$ (%)									
	RMS ^a	RMS ^b	RKM ^a	RKM ^b	KM ^a	KM ^b	JA ^a	JA ^b	RMS ^a	RMS ^b	RKM ^a	RKM ^b	KM ^a	KM ^b	GN ^a	GN ^b	JA ^a	JA ^b
Óleo de soja + Etanol + n-Butanol a 25,0 °C																		
FS	0,16	1,24	0,11	1,25	0,12	1,25	0,13	0,07	250,68	2,12	15,59	15,92	48,07	13,63	4,08	4,27	1,15	1,8
FO	0,51	7,66	0,30	7,79	0,37	7,75	0,19	0,06	218,89	31,02	53,22	79,62	118,09	71,77	6,72	12,53	2,78	2,06
Δ (%)	0,33	4,45	0,20	4,23	0,24	4,20	0,16	0,06	235,73	15,72	33,30	45,90	81,02	40,99	5,4	8,4	1,96	1,62
Óleo de soja + Etanol + n-Butanol a 40,0 °C																		
FS	0,29	2,76	0,14	2,78	0,19	2,78	0,21	1,00	269,27	6,88	20,46	25,52	54,17	23,07	7,94	7,81	7,14	5,91
FO	0,33	7,24	0,19	7,33	0,24	7,29	0,15	1,65	201,31	36,43	40,97	76,22	36,32	70,38	7,82	6,83	2,70	3,97
Δ (%)	0,31	5,0	0,15	4,18	0,20	4,17	0,18	1,32	237,67	23,79	31,35	52,45	44,69	48,21	7,88	7,32	4,92	4,94
Óleo de soja + Etanol + n-Butanol a 55,0 °C																		
FS	0,60	2,76	0,59	2,78	0,60	2,77	0,36	0,37	285,71	104,05	38,59	15,76	85,01	553,12	4,16	7,02	1,99	4,18
FO	5,60	2,62	5,11	3,34	5,68	3,31	0,51	1,20	98,09	43,52	15,82	71,28	22,86	33,71	5,55	5,86	2,04	5,87
Δ (%)	3,10	2,69	2,86	3,06	3,14	3,04	0,43	0,78	178,49	69,46	25,57	51,61	49,51	256,73	4,85	6,44	2,01	5,02

^a Cálculos realizados com fração mássica; ^b Cálculos realizados com fração molar, RMS: Regra de Mistura Simples (Equação 69); RKM: Regra de Kay modificada (Equação 74); KM: Modelo de Kendall e Monroe (Equação 75); GN: Modelo de Grunerg-Nissan (Equação 71); JA: Modelo de Jouyban-Acree (Equação 76); FS: Fase solvente (fase rica em etanol); FO: fase oleosa (fase rica em óleo); Δ : Desvio Relativo Médio (Equação 77).

Fonte: Própria Autoria.

Tabela 40. Desvio relativo médio (Δ , %) entre valores experimentais e calculados de densidade (ρ) e viscosidade dinâmica (η) para o sistema ternário composto por Óleo de soja + Etanol + Álcool isoamílico, considerando diferentes modelos matemáticos, nas temperaturas de 25,0; 40,0 e 55,0 ($\pm 0,1$) °C.

	$\Delta\rho$ (%)								$\Delta\eta$ (%)									
	RMS ^a	RMS ^b	RKM ^a	RKM ^b	KM ^a	KM ^b	JA ^a	JA ^b	RMS ^a	RMS ^b	RKM ^a	RKM ^b	KM ^a	KM ^b	GN ^a	GN ^b	JA ^a	JA ^b
Óleo de soja + Etanol + Álcool isoamílico a 25,0 °C																		
FS	0,13	1,63	0,56	1,63	0,58	1,63	0,85	0,95	266,78	3,76	18,83	17,55	54,71	14,51	4,47	4,85	1,10	1,22
FO	4,04	7,53	0,27	7,66	0,44	7,62	0,32	1,63	192,27	30,04	52,05	79,47	108,59	70,71	3,83	7,51	0,85	1,41
Δ (%)	1,90	4,21	0,43	4,27	0,52	4,25	0,58	1,29	231,85	16,08	34,40	48,07	82,55	42,17	4,15	6,18	0,97	1,32
Óleo de soja + Etanol + Álcool isoamílico a 40,0 °C																		
FS	0,18	2,06	0,11	2,07	0,13	2,06	0,18	0,11	238,77	5,17	17,55	22,30	59,35	19,88	2,64	4,39	1,42	1,54
FO	0,17	8,67	0,19	8,80	0,17	8,76	0,22	0,08	170,49	39,88	44,72	80,22	38,24	73,49	4,36	3,73	2,43	2,24
Δ (%)	0,17	5,36	0,13	4,03	0,14	4,02	0,20	0,09	216,01	16,74	26,61	41,61	52,31	37,75	3,5	4,06	1,93	1,89
Óleo de soja + Etanol + Álcool isoamílico a 55,0 °C																		
FS	0,28	2,95	0,32	2,96	0,29	2,96	0,30	0,02	236,43	139,11	17,23	14,81	56,34	717,37	4,33	15,39	2,19	1,69
FO	5,09	8,67	4,78	3,65	4,88	3,64	4,51	0,07	167,28	16,36	31,73	66,32	80,32	89,65	5,45	17,83	1,57	1,88
Δ (%)	2,69	5,81	2,38	3,28	2,41	3,27	2,41	0,04	199,82	74,12	24,91	42,08	69,04	385,05	4,89	16,61	1,88	1,78

^a Cálculos realizados com fração mássica; ^b Cálculos realizados com fração molar, RMS: Regra de Mistura Simples (Equação 69); RKM: Regra de Kay modificada (Equação 74); KM: Modelo de Kendall e Monroe (Equação 75); GN: Modelo de Grunerg-Nissan (Equação 71); JA: Modelo de Jouyban-Acree (Equação 76); FS: Fase solvente (fase rica em etanol); FO: fase oleosa (fase rica em óleo); Δ : Desvio Relativo Médio (Equação 77).

Fonte: Própria Autoria.

Observa-se que a Regra de Mistura Simples (Equação 69) mostrou-se eficiente para prever os valores de densidade dos sistemas ternários, principalmente para os cálculos realizados com fração mássica. O mesmo ocorreu no estudo de Granero et al. (2014), o qual relata que a composição em fração molar pode não representar adequadamente a contribuição do composto puro em determinada propriedade física da mistura, resultando em desvios mais elevados.

É possível verificar que a Regra de Mistura Simples apresentou melhores resultados para fase solvente, com desvios variando de 0,13 a 0,60 %, enquanto para a fase oleosa os desvios variaram de 0,17 a 5,60 %. O mesmo comportamento foi verificado quando a Regra de Kay Modificada (Equação 73) e o modelo de Kendall e Monroe (Equação 74) foram utilizados. Isto ocorre possivelmente devido ao fato de que a fase solvente dos sistemas ternários apresenta comportamento mais próximo da idealidade quando comparado com a fase oleosa (GONÇALVES et al., 2018; 2014; KOSHIMA et al., 2019).

A idealidade da mistura pode ser avaliada por meio do cálculo do V^E , sendo que, quando menor for o valor do V^E , mais próximo da idealidade é o comportamento da mistura. Deste modo, de acordo com as Tabelas 14 a 19, para os dois tipos de sistemas ternários, observa-se que a fase solvente apresentou menores valores de V^E do que a fase oleosa, confirmando menor desvio da idealidade. Além disso, é possível notar que o modelo de Jouyban-Acree descreveu o comportamento da densidade dos sistemas ternários de forma similar a Regra de Mistura Simples.

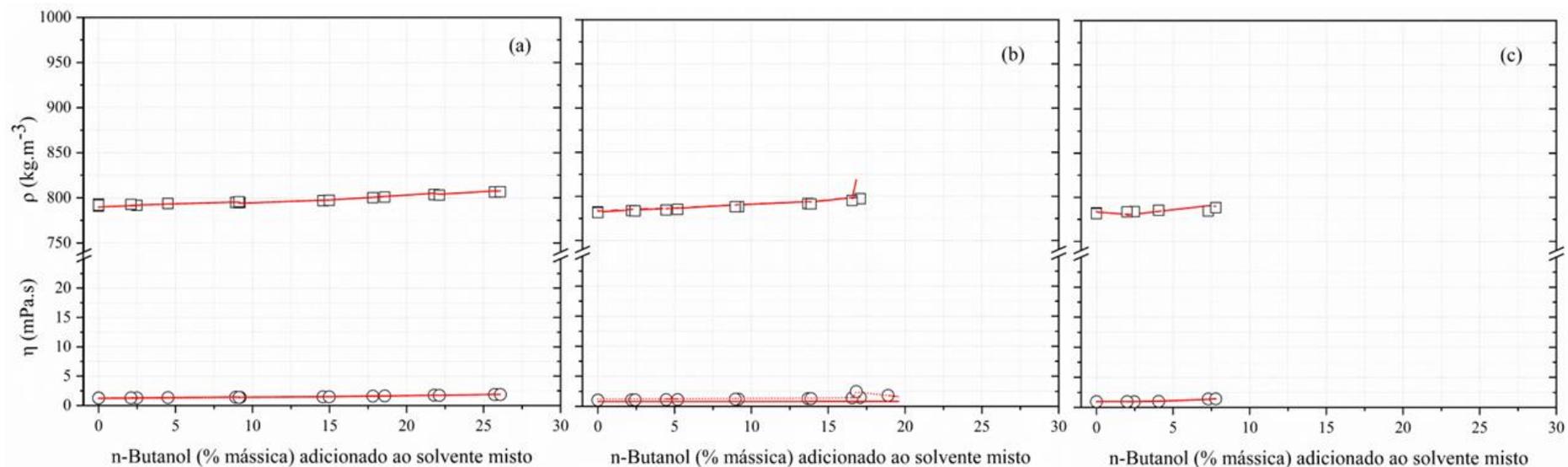
Por outro lado, a Regra de Mistura Simples, a Regra de Kay Modificada e o modelo de Kendall e Monroe não se mostraram adequados para estimativa da viscosidade dos sistemas ternários. Neste caso, as correlações utilizando os modelos de Grunberg-Nissan e de Jouyban-Acree exibiram melhor desempenho na estimativa dos valores da propriedade físico-química em questão, resultando em desvios variando de 2,64 a 17,83 % e de 0,85 a 7,14 %, respectivamente.

Nas Figuras 33 a 36 são apresentados os dados experimentais das propriedades físicas para o sistema ternário composto por óleo de soja + etanol + n-butanol e nas Figuras 37 e 40 os dados referentes ao sistema constituído por óleo de soja + etanol + álcool isoamílico. Nestas figuras são apresentados os dados calculados pelos modelos que resultaram em menores desvios. Como visto nas Tabelas 39 e 40, os modelos que melhor descreveram tais propriedades foram: Regra de Mistura Simples e Jouyban-Acree para densidade e os modelos de Grunberg-Nissan e de Jouyban-Acree para viscosidade. As

Figuras 33 a 40 também facilitam a visualização dos menores desvios obtidos para a fase solvente em todos os sistemas estudados. Também é possível observar que o modelo de Jouyban-Acree possibilitou melhor descrição das propriedades em comparação aos outros modelos, mesmo para os cálculos realizados com frações molares.

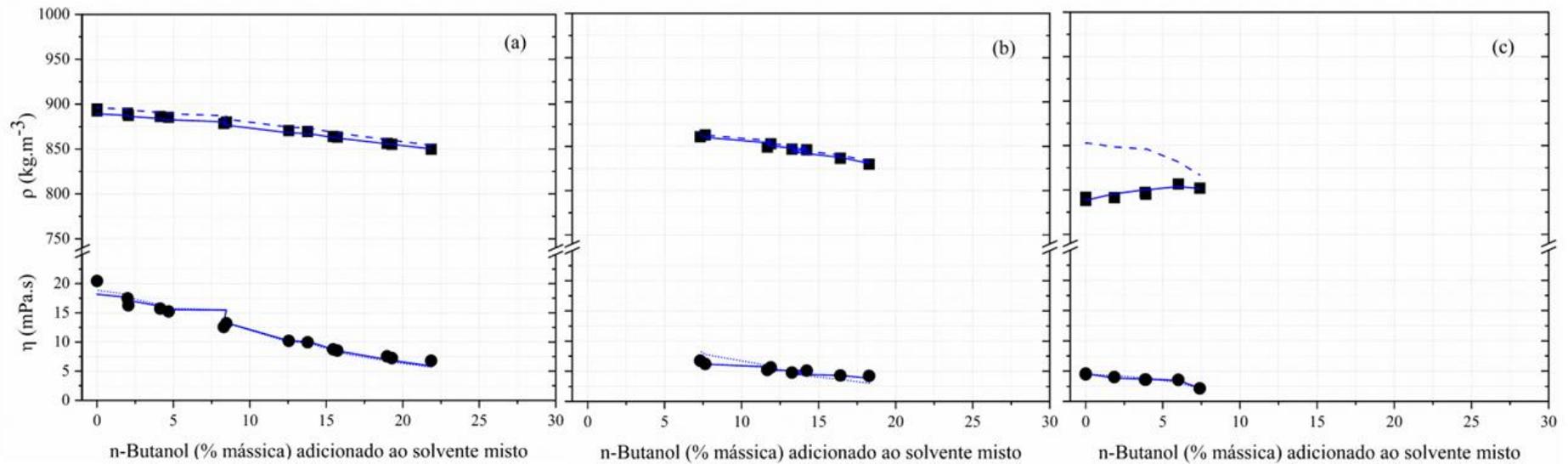
O modelo de Jouyban-Acree mostrou-se capaz de descrever adequadamente o comportamento de ambas as propriedades físico-químicas nos dois sistemas em questão, tanto para a fase solvente como para a fase oleosa. Isto pode ser devido ao fato deste modelo apresentar parâmetros ajustáveis aos dados experimentais, podendo chegar a um total de 12 parâmetros no caso de misturas ternárias (JOUYBAN et al., 2013). Entretanto, conforme mencionado no item 4.2.6, realizou-se uma análise rigorosa de significância desses parâmetros para evitar o uso excessivo dos mesmos, garantindo que o número máximo de parâmetros utilizados no modelo para descrever cada condição não excedesse o número de dados experimentais disponíveis. Para descrição da densidade, o número de parâmetros variou de 2 a 8, enquanto para a viscosidade o número variou de 3 a 9 (Tabelas 37 e 38).

Figura 33. Propriedades físicas da fase solvente (FS) para o sistema composto por óleo de soja + etanol + n-butanol, em função do teor do cossolvente nas temperaturas de (a) 25,0; (b) 40,0 e (c) 55,0 °C. Dados experimentais: \square , densidade (ρ , em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$); \circ , viscosidade dinâmica (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$). Dados calculados em fração mássica: --- Regra de Mistura Simples para FS; modelo de Grunberg-Nissan para FS; — modelo de Jouyban-Acree para FS.



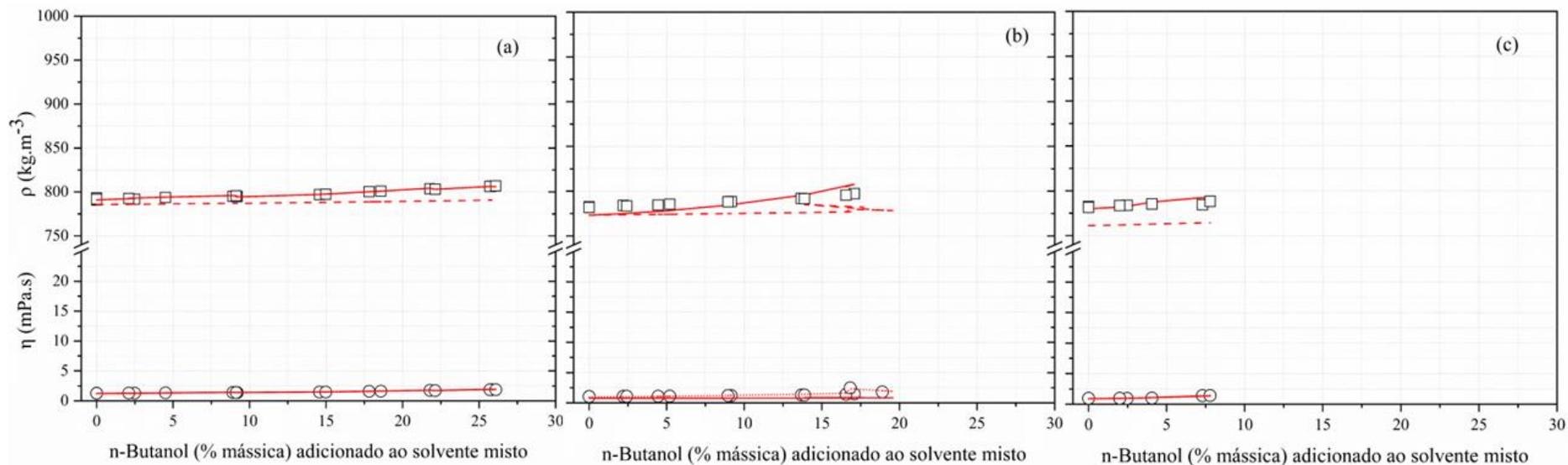
Fonte: Própria Autoria.

Figura 34. Propriedades físicas da fase oleosa (FO) para o sistema composto por óleo de soja + etanol + n-butanol, em função do teor do cossolvente nas temperaturas de (a) 25,0; (b) 40,0 e (c) 55,0 °C. Dados experimentais: ■, densidade (ρ , em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$); ●, viscosidade dinâmica (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$). Dados calculados em fração mássica: ---- Regra de Mistura Simples para FO; modelo de Grunberg-Nissan para FO; — modelo de Jouyban-Acree para FO.



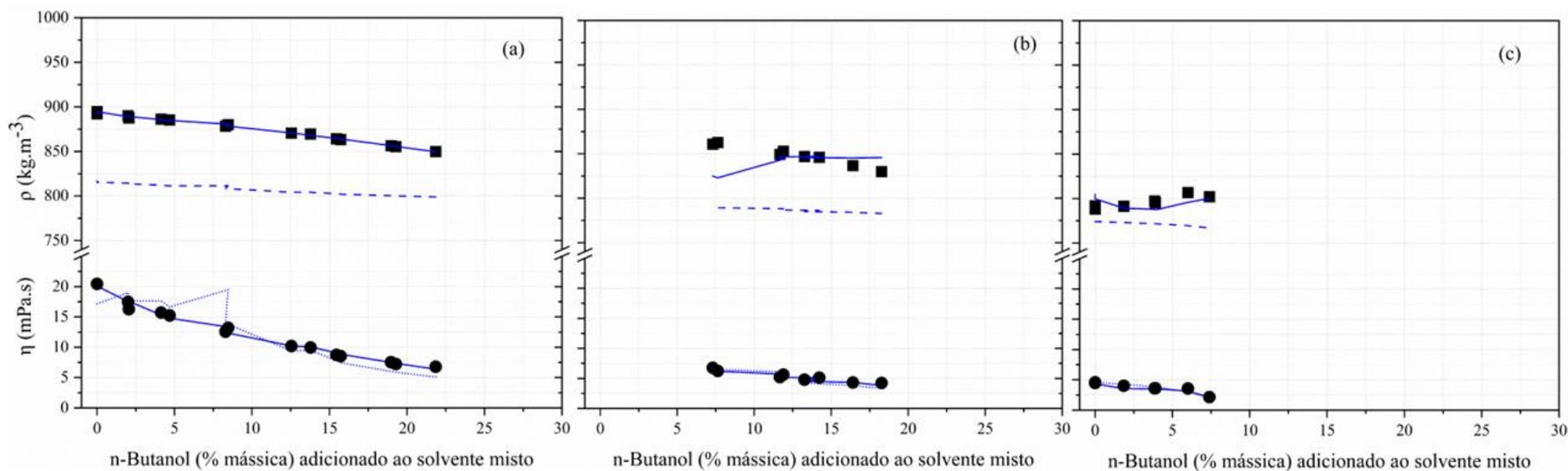
Fonte: Própria Autoria.

Figura 35. Propriedades físicas da fase solvente (FS) para o sistema composto por óleo de soja + etanol + n-butanol, em função do teor do cossolvente nas temperaturas de (a) 25,0; (b) 40,0 e (c) 55,0 °C. Dados experimentais: \square , densidade (ρ , em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$); \circ , viscosidade dinâmica (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$). Dados calculados em fração molar: - - - Regra de Mistura Simples para FS; $\cdot\cdot\cdot$ modelo de Grunberg-Nissan para FS; — modelo de Jouyban-Acree para FS.



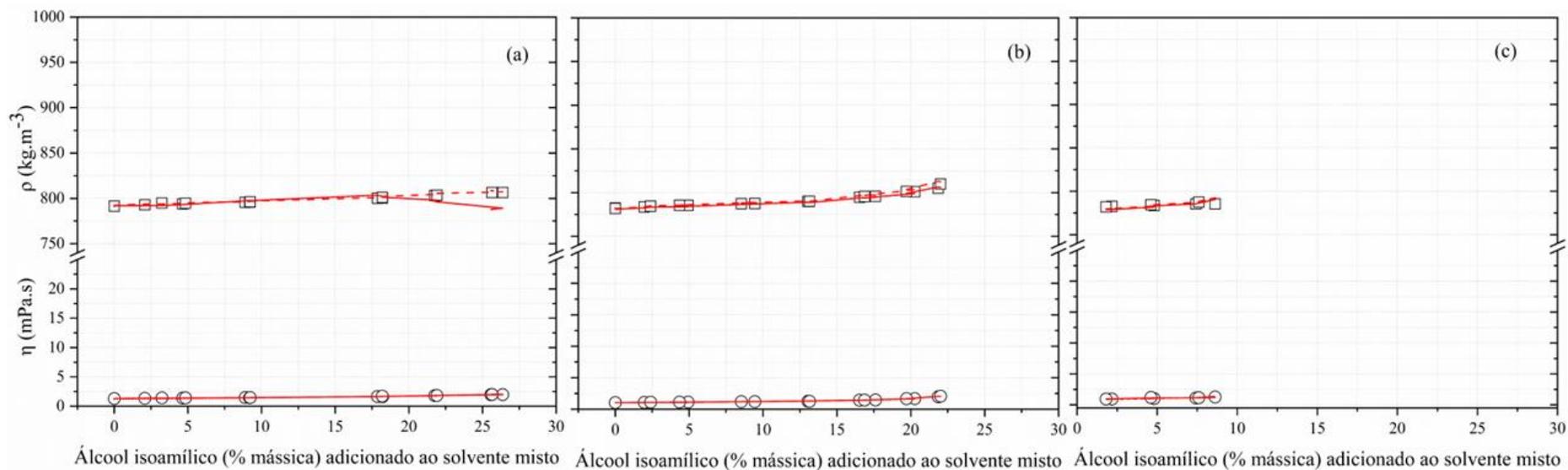
Fonte: Própria Autoria.

Figura 36. Propriedades físicas da fase oleosa (FO) para o sistema composto por óleo de soja + etanol + n-butanol, em função do teor do cossolvente nas temperaturas de (a) 25,0; (b) 40,0 e (c) 55,0 °C. Dados experimentais: ■, densidade (ρ , em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$); ●, viscosidade dinâmica (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$). Dados calculados em fração molar: --- Regra de Mistura Simples para FO; modelo de Grunberg-Nissan para FO; — modelo de Jouyban-Acree para FO.



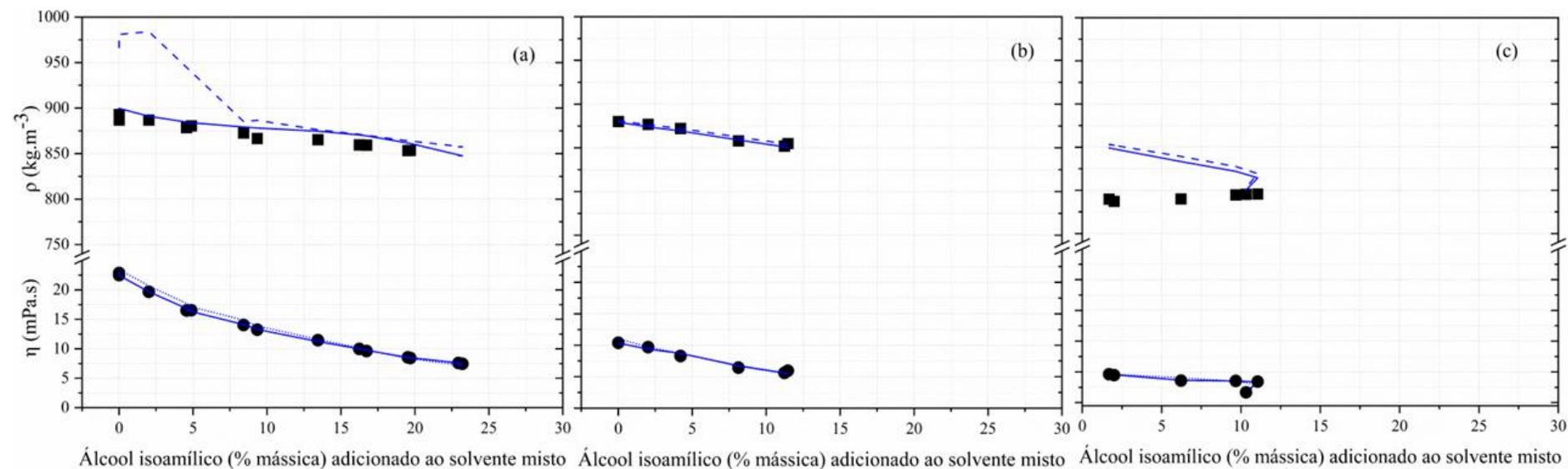
Fonte: Própria Autoria.

Figura 37. Propriedades físicas da fase solvente (FS) para o sistema composto por óleo de soja + etanol + álcool isoamílico, em função do teor do cossolvente no sistema, nas temperaturas de nas temperaturas de (a) 25,0; (b) 40,0 e (c) 55,0 °C. Dados experimentais: \square , densidade (ρ , em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$); \circ , viscosidade dinâmica (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$). Dados calculados em fração mássica: - - - Regra de Mistura Simples para FS; \cdots modelo de Grunberg-Nissan para FS; — modelo de Jouyban-Acree para FS.



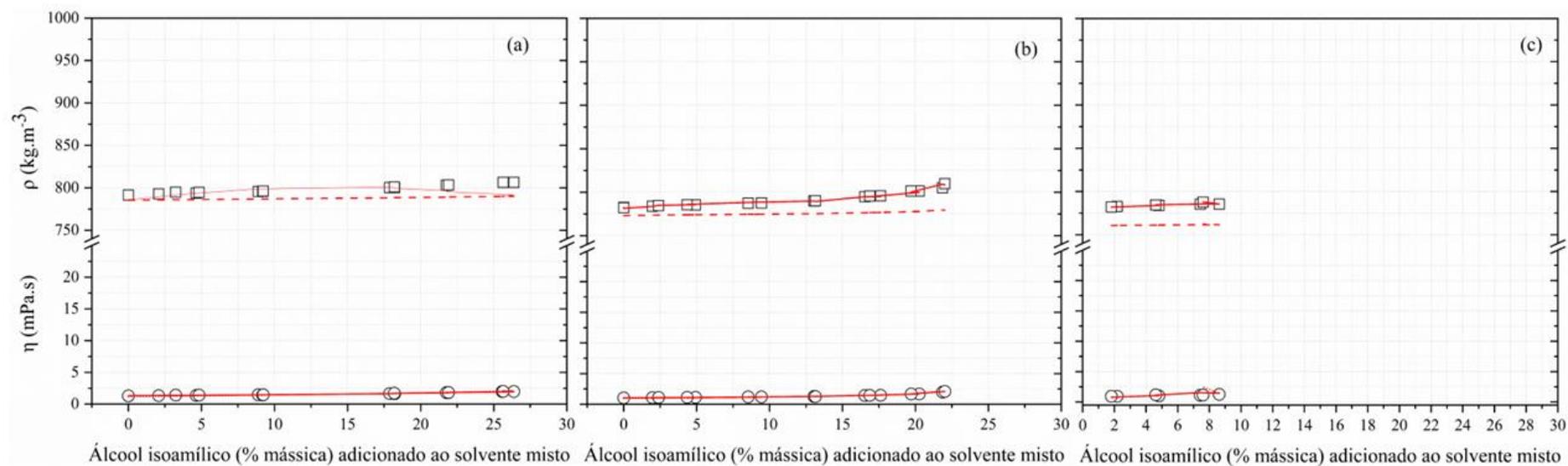
Fonte: Própria Autoria.

Figura 38. Propriedades físicas da fase oleosa (FO) para o sistema composto por óleo de soja + etanol + álcool isoamílico, em função do teor do cossolvente no sistema, nas temperaturas de nas temperaturas de (a) 25,0; (b) 40,0 e (c) 55,0 °C. Dados experimentais: ■, densidade (ρ , em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$); ●, viscosidade dinâmica (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$). Dados calculados em fração mássica: ---- Regra de Mistura Simples para FO; modelo de Grunberg-Nissan para FO; — modelo de Jouyban-Acree para FO.



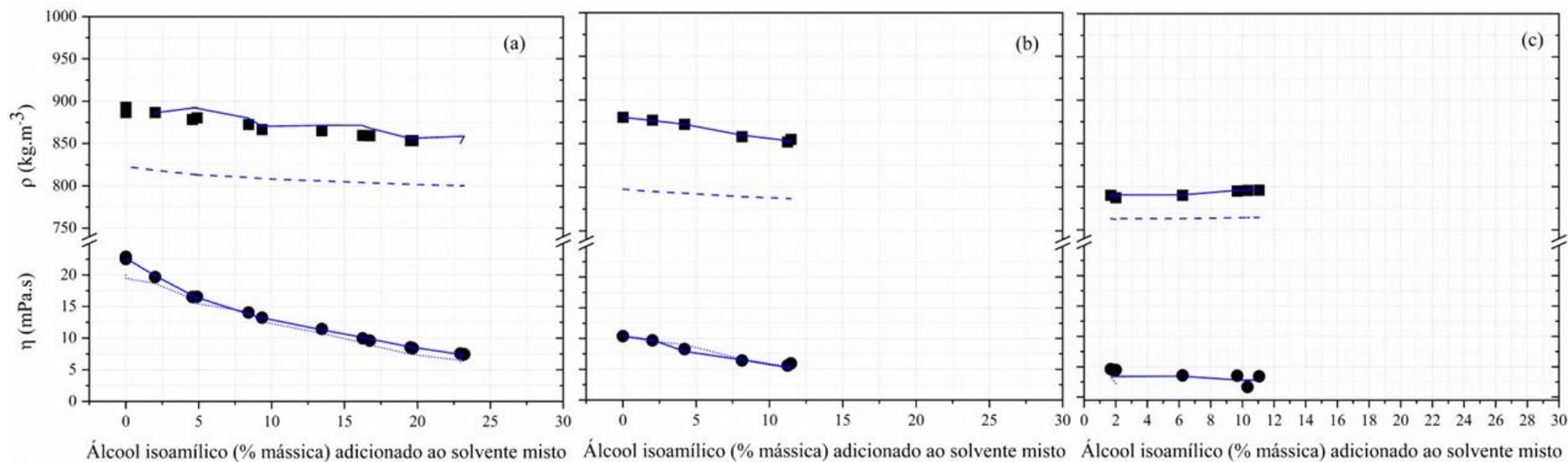
Fonte: Própria Autoria.

Figura 39. Propriedades físicas da fase solvente (FS) para o sistema composto por óleo de soja + etanol + álcool isoamílico, em função do teor do cossolvente no sistema, nas temperaturas de (a) 25,0; (b) 40,0 e (c) 55,0 °C. Dados experimentais: \square , densidade (ρ , em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$); \circ , viscosidade dinâmica (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$). Dados calculados em fração molar: - - - Regra de Mistura Simples para FS; $\cdot\cdot\cdot$ modelo de Grunberg-Nissan para FS; — modelo de Jouyban-Acree para FS.



Fonte: Própria Autoria.

Figura 40. Propriedades físicas da fase oleosa (FO) para o sistema composto por óleo de soja + etanol + álcool isoamílico, em função do teor do cossolvente no sistema, nas temperaturas de nas temperaturas de (a) 25,0; (b) 40,0 e (c) 55,0 °C. Dados experimentais: ■, densidade (ρ , em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$); ●, viscosidade dinâmica (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$). Dados calculados em fração molar: ---- Regra de Mistura Simples para FO; modelo de Grunberg-Nissan para FO; — modelo de Jouyban-Acree para FO.



Fonte: Própria Autoria.

6 CONCLUSÕES

Diante da importância de misturas de óleo de soja e etanol para os segmentos de produção de ésteres etílicos (biodiesel etílico) de óleo de soja e extração de óleos vegetais com solvente renovável, os dados apresentados nesta dissertação mostram-se de grande relevância.

Pensando nisso, a primeira etapa do estudo buscou estipular o grau de interação existente entre os componentes do sistema de interesse (óleo de soja + solventes mistos) por meio do cálculo dos parâmetros de solubilidade de Hansen de cada constituinte da mistura, visando a escolha do solvente com a maior capacidade de solubilizar o composto de interesse.

A aplicação das metodologias de contribuição de grupos propostas por Stefanis e Panayiotou mostrou-se eficiente para os compostos avaliados e, como esperado, resultados mais precisos foram obtidos para os álcoois que possuem grupos de segunda ordem em sua estrutura. Ademais, foi possível correlacionar o tamanho da cadeia carbônica com os parâmetros de solubilidade de dispersão, polar e de ligação de hidrogênio, sendo que quanto maior o número de carbonos, menor o valor do parâmetro de solubilidade total do composto.

Outro fato relevante é que a presença da água no solvente aumenta em aproximadamente 38 % o valor da distância soluto-solvente, ou seja, reduz significativamente a afinidade entre o óleo de soja e o solvente misto.

Além disso, os cálculos da distância soluto-solvente realizados demonstram que a adição dos cossolventes avaliados, n-butanol e álcool isoamílico, assim como a do próprio óleo fúsel desidratado, ao etanol absoluto resultaria em um solvente misto com melhor capacidade de solubilização do óleo de soja quando comparado ao solvente etanol puro.

Em relação ao estudo da solubilidade através do método de Ponto de Névoa, tanto o n-butanol quanto o álcool isoamílico mostraram-se eficientes, cumprindo sua função de aumentar a interação entre os compostos do sistema, aumentando a solubilidade entre o etanol e o óleo de soja. Além disso, foi possível observar que o aumento da temperatura reduziu a região de imiscibilidade dos componentes do sistema ternário. Neste contexto, observou-se que os álcoois superiores avaliados apresentaram desempenho similar na redução da região de separação entre o etanol absoluto e o óleo de soja.

As propriedades físicas mostraram-se dependentes da temperatura e do teor de cossolvente adicionado ao solvente misto. Verificou-se que o acréscimo na temperatura ocasionou uma redução nos valores de densidade e viscosidade em todas as condições, enquanto o aumento do teor de cossolvente resultou em aumento destes valores. De fato, quanto maior a quantidade de cossolvente na mistura, maior a quantidade de óleo solubilizada.

Os modelos adotados para descrição das propriedades físicas se mostraram eficientes, destacando-se o desempenho do modelo de Jouyban-Acree, o qual mostrou ser capaz de descrever adequadamente o comportamento da densidade e da viscosidade para os sistemas compostos por álcoois e óleo de soja.

Os dados experimentais de solubilidade e propriedades físicas, bem como os modelos empíricos propostos neste trabalho, são úteis para processos de extração envolvendo óleo vegetal, etanol e álcoois superiores e para aplicações destas misturas como combustíveis derivados de biomassas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Experimentos de extração de óleo de soja utilizando os solventes mistos analisados, etanol + n-butanol e etanol + álcool isoamílico, devem ser conduzidos para determinar o rendimento de extração de óleo e assim avaliar a viabilidade da substituição do solvente utilizado industrialmente para extração de óleos vegetais.
- Estudo do equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por óleo de soja, etanol absoluto e óleo fúsel, compreendendo a determinação experimental e modelagem termodinâmica, podem despertar interesse em trabalhos futuros. De fato, o óleo fúsel, em base livre de água, através do estudo dos parâmetros de solubilidade de Hansen e cálculo da distância soluto-solvente, mostrou ter capacidade semelhante aos álcoois superiores, n-butanol e álcool isoamílico, em aumentar a solubilidade entre o óleo de soja e o etanol.
- Estudo da influência da adição dos cossolventes propostos nas características do sólido desengordurado, notadamente na fração proteica desse material. Assim como, o estudo da recuperação dos cossolventes e solvente presentes na fase extrato.
- Avaliação da influência dos cossolventes nas propriedades físicas da mistura de óleo de soja e solvente misto com diesel.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A.O.C.S. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**, Press, 3rded. Champaign, v. 1-2, 1998.

ABIOVE. **Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais**. Disponível em: <<http://abiove.org.br/>>. Acesso em 13 de maio de 2021.

ABRAHAM, T., BERY, V., KUDCHADKER, A. P. (1971). **Densities of Some Organic Substances**. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 16(3), 355-356.

ACEVEDO, S.; CASTRO, A.; VÁSQUEZ, E.; MACANO, F. e RANAUDO, M. A. **Investigation of physical chemistry properties of asphaltenes using solubility parameters of asphaltenes and their fractions A1 and A2**. Energy & Fuels. Vol. 24(11), p. 521-5933, 2010.

ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. **Determination of the density and the viscosities of biodieseldiesel fuel blends**. Renewable Energy, v. 33, n. 12, p. 2623-2630, 2008.

ALVARENGA, G. L.; CUEVAS, M. S.; CAPELLINI, M. C.; CREVELIN, E. J.; MORAES, L. A.; RODRIGUES, C. E. C. **Extraction of Carotenoid-Rich Palm Pressed Fiber Oil using Mixtures of Hydrocarbons and Short Chain Alcohols**. Food Research International, v. 128, p. 108810, 2020.

ALVES, A. A.; PACHECO, B. T. G. **Síntese do biodiesel a partir de óleo residual através da esterificação homogênea dos ácidos graxos livres e transesterificação alcalina**. 2014. 38 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia) - Engenharia Química, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2014.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Superintendência de Refino, Processamento de Gás Natural e Produção de Biocombustíveis**. Boletim Mensal do Biodiesel. Elaboração do Boletim: Fernanda Vieira Pinto, especialista em regulação de petróleo, gás natural e biocombustíveis. Fevereiro, 2021.

ANTONIOSI FILHO, N. R.; MENDES, O.; LANÇAS, F. M. (1995). **Computer Prediction of Triacylglycerol Composition of Vegetable oils by HRGC**. Chromatographia, v. 40, p. 557-562.

ATLAS-BIG. **Os principais países produtores de cana-de-açúcar do mundo**. 2020. Disponível em: <<https://www.atlasbig.com/pt-pt/paises-po-produção-de-cana-de-acucar.>> Acesso em: 10 setembro de 2021.

BAJIĆ, D. M., ŽIVKOVIĆ, E. M., ŠERBANOVIĆ, S. S., KIJEVČANIN, M. L. (2014). **Volumetric and viscometric study of binary systems of ethyl butyrate with alcohols**. Journal of Chemical and Engineering Data, 59(11), 3677–3690. <https://doi.org/10.1021/je5005752>

BALAT, M.; BALAT, H. Progress in biodiesel processing. Applied Energy, v. 87, p. 1815-1835, 2010. 10.1016/j.apenergy.2010.01.012

BARROS, D. P. C.; FONSECA, L. P.; CABRAL, J. M. S.; ASCHENBRENNER, E. M.; WEISS, C. K.; LANDFESTER, K. **Miniemulsion as Efficient system for Enzymatic Synthesis of Acid Alkyl Esteres.** *Biotechnol. Bioeng.* 2010, 106, 507-515.

BATISTA, F. R. M. **Estudo do processo de destilação alcoólica contínua: simulação de plantas industriais de produção de álcool hidratado, álcool neutro e cachaça.** Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

BATISTA, M. M. **Determinação dos parâmetros de solubilidade de óleos vegetais, biodieseis, diesel e blendas biodiesel-siesel.** Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2014.

BENSON, G. C., HALPIN, C. J., TRESZCZANOWICZ, A. J. (1981). **Excess volumes and isentropic compressibilities for (Z-ethoxyethanol + n-heptane) at 298.15 K.** *Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 13, 1175-1183.

BESSA, L. C. B. A.; FERREIRA, M. C.; RODRIGUES, C. E. C.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. **Simulation and process design of continuous countercurrent ethanolic extraction of rice bran oil.** *Journal of Food Engineering*, v. 202, p. 99–113, 2017.

BLANKS, R. F.; PRAUSNITZ, J. M.; **Thermodynamic of Polymer Solubility in Polar and Nonpolar Systems.** *Ind. Eng. Chem. Fundam.* Vol. 3, P.1-8, 1964

BP – BRITISH PETROLEUM. **Statistical review of world energy 2021.** 70. ed. London: BP, 2021. Disponível em: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2021-full-report.pdf>. Acesso em: 5 fev. 2023

BP – BRITISH PETROLEUM. **Statistical review of world energy 2022.** 71. ed. London: BP, 2022. Disponível em: <www.bp.com/statisticalreview>. Acesso em: 5 fev. 2023.

BRASIL. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. Aprova o "Regulamento Técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal". **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 22 set. 2005. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/e-legis/>> Acesso em: 10 de março de 2020.

BRASIL. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999. Aprova o "Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Óleos e Gorduras Vegetais". **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 23 set. 1999. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RES_482_1999_COMP.pdf/0b31ce35-6d43-42d6-8184-549de494987a>. Acesso em: 10 de março de 2020.

BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, p. 8-13, 14 jan. 2005.

BROWN, L. S.; HOLME, T. A. **Química geral aplicada à Engenharia.** São Paulo: Cengage Learning, 2009

BRUNSCHWING, C.; MOUSSAVOU, W.; BLIN, J. Use of bioethanol for biodiesel production. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 38, p. 283-301, 2012. 10.1016/j.peccs.2011.11.001

CANO-GÓMEZ, J. J., IGLESIAS-SILVA, G. A., CASTREJÓN-GONZÁLEZ, E. O., RAMOS-ESTRADA, M., HALL, K. R. (2015). **Density and Viscosity of Binary Liquid Mixtures of Ethanol + 1-Hexanol and Ethanol + 1-Heptanol from (293.15 to 328.15) K at 0.1 MPa**. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 60(7), 1945–1955. <https://doi.org/10.1021/je501133u>

CAPELLINI, M. C., GONÇALVES, D., SOARES, I. D., ALMEIDA, C. H.; MARGOTO, C. M., KOSHIMA, C. C.; RODRIGUES, C. E. C. **Solvent recovery from systems containing crude sesame seed oil and short-chain alcohols at different temperatures and local pressure**. (2021). *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 156, p. 106385. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106385>

CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. estudo de caso: Guaratuba, litoral Paranaense. 2006**. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Desenvolvimento de Tecnologias, Instituto de Engenharia do Paraná – Iep, Curitiba, 2007.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Portal de Informações Agropecuárias. Observatório Agrícola**. 2022. Disponível em: <https://portalinformacoes.conab.gov.br/index.php/safras?vie_w=default>. Acessado em: 10 de jan. de 2023.

COUGHLIN, B.; HOXIE, A. **Combustion characteristics of ternary fuel Blends: Pentanol, butanol and vegetable oil**. *Fuel*, v. 196, p. 488–496, 2017.

CURI, R.; POMPEIA, C.; MIYASAKA, C. K; PROCOPIO, J. **Entendendo a Gordura: Os Ácidos Graxos**. Barueri-SP: Editora Manole, 5-40. 2002.

DAGOSTIN, J. L. A.; CARPINÉ, D.; CORAZZA, M. L. **Extraction of soybean oil using ethanol and mixtures with alkyl esters (biodiesel) as co-solvent: kinetics and thermodynamics**. *Industrial Crops & Products*, v. 74, p. 69-75, 2015a.

DAGOSTIN, J. L. A.; CARPINÉ, D.; SANTOS, P. R. S.; CORAZZA, M. L. **Liquid-liquid equilibrium and kinetics of ethanolic extraction of soybean oil using ethyl acetate as co-solvent**. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 35, p. 415-428, 2018.

DAGOSTIN, J. L. A.; MAFRA, M. R.; RAMOS, L. P.; CORAZZA, M. L. **Liquid-liquid phase equilibrium measurements and modeling for systems involving {soybean oil + ethyl esters + (ethanol + water)}**. *Fuel*, v. 141, p. 164-172, 2015b.

DEMIRBAS, A. (2008). **Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats**. *Energy Conversion and Management*, 49(1), 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.05.002>

DOMANSKA, U. **Solubility of acetyl-substituted naphthols in binary solvent mixtures**. *Fluid Phase Equilibria*, v. 55, n.1, p. 125-145, 1990.

DORMO, N.; BAKÓ, B. K.; BARTHAB, L.; EHRENSTEINC, U.; GUBICZA, L. **Manufacture of na environmental-safe biolubricant from fusel oil by enzymatic esterification in solvent-free system.** Biochemical engineering journal (1369-703X), vol: 21, p. 229-234, 2004.

DUNCAN, D. **Multiple range and multiple F tests.** Biometrics, v.11, p.1–42, 1955.

DUNKEL, M. Z. **Calculation of Intermolecular Forces in Organic Compounds.** Phys. Chem. Vol. 138, p. 42- 54, 1928.

DUNN, R. O.; BAGBY, M. O. **Low-temperature phase behavior of vegetable oil/co-solvent blends as alternative diesel fuel.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 77, n. 12, p. 1315–1323, dez. 2000.

EMBRAPA (**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**). 2012. Disponível em: <http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?op_page=25&cod_pai=29>. Acesso em: 22 de fevereiro de 2020.

EPE. (2022a). **Plano Decenal de Expansão de Energia 2031.** Empresa de Pesquisa Energética, Departamento de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, Rio de Janeiro. Acesso em 31 de jan de 2023, disponível em <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/plano-decenal-de-expansao-de-energia-2031>

EPE. (2022b). **Balanco Energético Nacional 2022: Ano-base 2021.** Empresa de Pesquisa Energética, Departamento de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, Rio de Janeiro. Disponível em: www.epe.gov.br. Acesso em: 31 de jan. 2023.

ETIM, A. O., JISIEIKE, C. F., IBRAHIM, T. H., & BETIKU, E. (2022). **Biodiesel and its properties. Production of biodiesel from Non-Edible Sources: Technological Updates** (pp. 39–79). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824295-7.00004-8>

EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. EU Policy. **Energy.Reports for the EEA.** 2020. Disponível em:<<http://www.eea.europa.eu/themes/energy/intro>>. Acesso em: 20 de Jan de 2023.

FAS (Foreign Agricultural Service). Current Report – World Agricultural Production. 2023.

FDA, 2017. **US Food and Drug Administration** – Guidance for Industry – Q3C Tables and Lists.

FERNANDES, M. R. **Desenvolvimento de um novo Combustível Microemulsionado Base-Diesel.** Dissertação de Mestrado, Centro de Tecnologia Departamento de Engenharia Química, Universidade Federaldo Rio Grande do Norte. Natal, 2005.

FERREIRA, M. C. **Estudo do processo de destilação de óleo fúsel.** Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

FERREIRA, M. C.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. **Study of the Fusel Oil Distillation Process.**Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 52, p. 2336-2351, 2013.

FIRESTONE, D. (Ed.) **Physical and chemical characteristics of oils, fats, and waxes.** 2nd ed. Washington, D. C: AOCS Press, 2006.

FLORIDO, P. M., ANDRADE, I. M. G., CAPELLINI, M. C., CARVALHO, F. H., ARACAVAL, K. K., KOSHIMA, C. C., RODRIGUES, C. E. C., GONÇALVES, C. B. (2014). **Viscosities and densities of systems involved in the dewatering of essential oils by liquid-liquid extraction: New UNIFAC-VISCO parameters.** Journal of Chemical Thermodynamics, 72, 152–160. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.11.026>

FLORIDO, P. M., VISIOLI, P. C. F., PINTO, C. N., GONÇALVES, C. B. (2020). **Study of FAME model systems: Database and evaluation of predicting models for biodiesel physical properties.** Renewable Energy, 151, 837–845. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.11.083>

FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; LANZA, M.; SILVA, C. A. S.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. **Mutual Solubility of Pseudobinary Systems Containing Vegetable Oils and Anhydrous Ethanol from(298.15 to 333.15K).** Journal of Chemical Engineering., v. 55, p. 2750-2756, 2010.

GARCIA, V. **Subproduto de destilaria de óleo fúsel: caracterização da composição química e estudo de sua aplicação industrial.** Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, Instituto Mauá. São Caetano do Sul, 2008.

GEMICI, A.; USLU, H.; KIRBASLAR, I. **Extractability of Fumaric Acid by Tributyl Amine (TBA) in Ketones and Alcohols.** Journal of Chemical and Engineering Data, 2015, 60, 2717-2720.

GIAP, S. G. E. (2010). **The Hidden Property of Arrhenius-type Relationship: Viscosity as a Function of Temperature.** Journal of Physical Science, Vol. 21(1), 29-39.

GONÇALVES, D. **Estudo do Processo de Desterpeação de Óleos Essenciais Cítricos: Dados de Equilíbrio Líquido-líquido e Extração em Coluna de Discos Rotativos Perfurados.** 181p. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos – Universidade de São Paulo, Pirassununga/SP, 2013.

GONÇALVES, D. et al. **Physical Behavior of the Phases from the Liquid-Liquid Equilibrium of Citrus Essential Oils Systems at 298.2 K.** Journal of Chemical and Engineering Data, v. 63, n. 8, p. 2718–2737, 9 ago. 2018.

GONÇALVES, F. A. M. M., TRINDADE, A. R., COSTA, C. S. M. F., BERNARDO, J. C. S., et al. **PVT, viscosity and surface tension of ethanol: New measurements and literature data evaluation.** Journal of Chemical Thermodynamic. 42, 1039-1049. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2010.03.022>

GRANERO, M. G., ROCHA, B. B., CHAVES, M. A., BRASIL, F. C. G., ARACAVAL, K. K., RODRIGUES, C. E. C., CERIANI, R., GONÇALVES, C. B. (2014). **Viscosities and densities of systems containing fatty compounds and alcoholic solvents.** Canadian Journal of Chemical Engineering, 92(11), 1939–1950. <https://doi.org/10.1002/cjce.22049>

GROBA, P. **Biocombustíveis: aliados do Brasil na transição para a energia limpa.** [2018]. Disponível em: Acesso em: 30 de Jan. 2023.

GUINAZI, M., MILAGRES, R. C. R. M., SANT'ANA, H. M. P. CHAVES, J. B. P. **Tocoferóis e Tocotrienóis em óleos vegetais e ovos.** Química Nova, v. 32, n 8, p. 2098-2103, 2009.

HAMMOND, E. G.; JOHNSON, L. A.; SU, C.; WANG, T.; WHITE, P. J. **Soybean oil.** In: SHAHIDI, F. (Ed). Bailey's Industrial oil and fat products. 6th ed. New Jersey: John Wiley and Sons, 2005. Cap. 2, p. 577-641.

HANSEN, C. M., The Three Dimensional solubility Parameters – Key to Paint Component Affinities: III. Independent Calculation of the Parameter Components. **Journal of Paint Technology.** Vol. 39, 1967.

HANSEN, C.M. **Hansen Solubility Parameters – A User's Handbook.** New York: Boca Raton, 1999.

HANSEN, C. M. 50 Years with solubility parameters – Past and future. **Progress in Organic Coatings**, v. 51, n. 1, p. 77-84, 2004.

HOMRICH, P. O. B., MARIUTTI, L. R. B., BRAGAGNOLO, N., & CERIANI, R. (2017). **Solubility behavior of mixtures containing refined soybean oil and low-toxic solvents at different temperatures.** Fluid Phase Equilibria, 442, 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.03.013>

HOXIE, A.; SCHOO, R.; BRADEN, J. **Microexplosive combustion behavior of blended soybean oil and butanol droplets.** Fuel, v. 120, p. 22–29, 15 mar. 2014.

INSTITUTE OF MEDICINE. 2005. **Dietary Reference Intakes. For energy, carbohydrate, fiber, fat, fattyacids. Cholesterol, protein and amino acids.** Washington, DC: The National Academies Press. Disponível em: <https://www.nal.usda.gov/sites/default/files/fnic_uploads/energy_full_report.pdf>. Acesso em: 05 de março de 2020.

IUPAC. **Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives.** 6th ed., part 1 (sections I and II). PAQUOT, C. (Ed.), Pergmon Press, 1979.

JIN, C. et al. **Effects of various co-solvents on the solubility between blends of soybean oil with either methanol or ethanol.** Fuel, v. 244, n. January, p. 461–471, 2019.

JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W. **Comparison of alternative solvents for oils extraction.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 60, n. 2, p. 229–242, 1983.

JOUYBAN, A., SOLEYMANI, J., JAFARI, F., KHOUBNASABJAFARI, M., & ACREE, W. E. (2013). **Mathematical representation of viscosity of ionic liquid + molecular solvent mixtures at various temperatures using the Jouyban-Acree model.** Journal of Chemical and Engineering Data, 58(6), 1523–1528. <https://doi.org/10.1021/je301057g>

KENDALL, J.; MONROE, K. P. The Viscosity of Liquids. II. **The Viscosity-Composition Curve for Ideal Liquid mixtures.** J. Am. Chem. Soc. 1917, 39 (9), 1787-1802

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. **Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components.** Fuel, v. 84, n. 9, p.1059-1065, 2005

KOLENSKE, J. V., **Paint and coating Testing Manual, Fourteenth Edition of the GardnerSwardHandbook**, ASTM Manual series MNL 17, 1995.

KOSHIMA, C. C., GONÇALVES, D., NAKAMOTO, K. T., UMEDA, T. K., GONÇALVES, C. B., RODRIGUES, C. E. C. (2019). **Physical Properties of Model and Real Systems Composed of Essential Oils and Hydroalcoholic Solvents at 298.2 K and Atmospheric Pressure.** Journal of Chemical and Engineering Data, 64(5), 1873–1884. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00939>

KOSHIMA, C.C. **Desterpenação de Óleos Essenciais de Bergamota e Limão: Determinação de Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido e Modelagem Termodinâmica de Sistemas Modelo, a 25 °C.** 110p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos – Universidade de São Paulo, Pirassununga/SP, 2011.

KUÇUK, Z.; CEYLAN, K. **Potencial utilization of fusel oil: A Kinetic approach for production of fusel oil esters through chemical reaction.** Turkish Journal of Chemistry, v. 22, p. 289-300, 1998.

KUMAGAI, A., YOKOYAMA, C. (1998). **Liquid Viscosity of Binary Mixtures of Methanol with Ethanol and 1-Propanol from 273.15 to 333.15 K.** International Journal of Thermophysics, Vol. 19(1), 5-13.

KUNIEDA, H., FRIBERG. S. E. **Critical phenomena in a surfactante/water/oil system. Basic study on the correlation between solubilization, microemulsion, and ultralow interfacial tensions.** Bull Chem Soc Japan 1981; 54: 1010-1014.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. **Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos;** Química Nova vol.32, 2009.

MARCOS, J. et al. **Documentos 171 Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos.** Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Embrapa SojaMinistério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 2015.

MARTINELLI, L. **Produção de biodiesel etílico a partir da esterificação de ácidos graxos livre.** Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2018.

MENDONÇA, C. R. B.; BICA, C. I. D.; PIATNICKI, C. M. S. **Water in soybean oil microemulsions as medium for electrochemical measurements.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 14, n. 4, p. 628– 636, 2003.

MIKŠÍK, F. et al. **Viscosities, Densities, and Refractive Indices of Aqueous Propane-1,3-diol.** Journal of Chemical and Engineering Data, v. 63, n. 12, p. 4350–4367, 13 dez. 2018.

MILANEZ, G. B., DA SILVA M. D. D., GUIMARÃES C. L. AL. FERREIRA, A. **BIODIESEL AND RENEWABLE DIESEL IN BRAZIL: RECENT OVERVIEW AND PERSPECTIVES** BNDES Set., Rio de Janeiro, v. 28, n. 56, p. 41-71, set. 2022.

MONDAL, D. et al. **Measurement of Viscosity of a Binary Mixture of R1123 + R32 Refrigerant by Tandem Capillary Tube Method**. International Journal of Thermophysics, v. 41, n. 6, 1 jun. 2020.

MORADI, S. et al. **A statistical inference approach for the identification of dominant parameters in immiscible nitrogen injection**. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, v. 36, n. 12, p. 1285–1295, 18 jun. 2014.

MOUNTS, T. L.; In: ERICKSON, D. R.; PRYDE, E. H.; BREKKE, O. L.; MOUNTS, T. L.; FALB, R. A. eds., **Handbook of Soybean Oil Processing and Utilization**, AOCS Press, Champaign, Illinois, 1995, p. 62- 95.

NAGENDRA PRASAD, M. N.; SANJAY, K. R.; SHRAVYA KHATOKAR, M.; VISMAYA, M. N.; NAJUNDA SWAMY, S. **Health Benefits of Rice Bran – A Review**. Journal of Nutrition & Food Sciences, v.3, 2011.

NETZ, P. A. e ORTEGA, G. G. **Fundamentos de Físico-Química: Uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas**. 2ª ed. Editora Artmed. Porto Alegre – RS, Brasil, 2002.

NIST. **Chemistry WebBook**. <https://webbook.nist.gov/chemistry/>; 2023 [accessed 17 January 2023]. Reference to a dataset: [Boiling point of pure compounds].

OLIVEIRA, L. B., ROSA L. P. **Brazilian waste potential: energy, environmental, social and economic benefits**. Energy Policy, v.31, p.1481–1491, 2003.

OSWAL, S., DESAI, H. (1998). **Studies of viscosity and excess molar volume of binary mixtures. 1. Propylamine 1-alkanol mixtures at 303.15 and 313.15 K**. Fluid Phase Equilibria, Vol. 149, 359-376.

OZTURK, B.; PARKINSON, C.; GONZALEZ-MIQUEL, M. Extraction of polyphenolic antioxidants from orange peel waste using deep eutectic solvents. **Separation and Purification Technology**, v. 206, p. 1–13, 29 nov. 2018.

PATIL, A. G.; KOOLWAL, S. M.; BUTALA, H. D. **Fusel oil: Composition, removal and potential utilization**. International Sugar Journal. 2002, 104, 51.

PEREIRA, C. G.; PRADO, J. M.; MEIRELLES, A. J. A.; MEIRELES, M. A. A. Extração Sólido-Líquido. In: TADINI, C. C. [et al] (ed). **Operações Unitárias na Indústria de Alimentos**. Rio de Janeiro. Ltda, 2019. V.2, cap. 18.

PÉREZ, E. R.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. **Análise dos álcoois, ésteres e compostos carbonílicos em amostras de óleo fúsel**. Química Nova, v. 24, n. 1, p. 10–12, 2001.

PIMENTEL, G. C.; MCCLELLAN, A. L. **The Hydrogen Bond**. Freeman. San Francisco, 1960

PINTO, R. R. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas ternários com Líquidos Iônicos baseados no íon amônio, incluindo a síntese e purificação dos mesmos.** Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2016.

POTRICH, E., MIYOSHI, S. C., MACHADO, P. F. S., FURLAN, F. F., RIBEIRO, M. P.A., TARDIOLI, P. W., GIORDANO, R. L. C., CRUZ, A. J. G., GIORDANO, R. C. **Replacing hexane by ethanol for soybean oil extraction: Modeling, simulation, and techno-economic-environmental analysis.** Journal of Cleaner Production, v. 244, p. 1-12, 2020.

PRAUSNITZ, J. M.; LINCHTENTHALER, N. L. e AZEVEDO, E. G. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria.** Upper Saddle River-Prentice Hall, 1999.

RAUF, M. A., STEWART, G. H. **Viscosities and Densities of Binary Mixtures of 1-Alkanols from 15 to 55 °C.** Journal of Chemical Engineering Data. 28, p. 324-328. 1983.

REN21. (2022). Renewable 2022 Global Status Report. **Rede de Políticas de Energias Renováveis para o século 21**, Paris. Acesso em 31 de Janeiro de 2023, disponível em <https://www.ren21.net/reports/global-status-report/>

RIDDICK, J.A., BUNGER, W.B., SAKANO, T.K. (1986) **Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification (Techniques of Chemistry).** 4th Edition, Wiley Interscience, Hoboken.

RODRIGUES, C. E. C. **Desacidificação do óleo de farelo de arroz por extração líquido-líquido.** Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2004.

RODRIGUES, C. E. C.; GONÇALVES, C. B. **Extração Líquido-Líquido.** In: TADINI, C. C. [et al] (ed). Operações Unitárias na Indústria de Alimentos. Rio de Janeiro. Ltda, 2017. V. 2, cap. 19.

ROMERO, D.; DÍEZ, E.; DÍAZ, I. **Feasibility of 1,3-butanediol as solvent for limonene and linalool separation.** Chemical Engineering and Processing, v. 49, p. 1183-1187, 2010.

ROY, M. N., SAH, R. S., PRADHAN, P. (2010). **Densities, viscosities, sound speeds, refractive indices, and excess properties of binary mixtures of isoamyl alcohol with some alkoxyethanols.** International Journal of Thermophysics, 31(2), 316–326. <https://doi.org/10.1007/s10765-010-0719-7>

SALAS, J. A., PEDROSA, G. C., ACEVEDO, I. L., ARANCIBIA, E. L. (2006). **Excess molar volumes and excess viscosities of the 2,2,4-trimethylpentane (1) + 3-methyl-1-butanol (2) and propan-2-ol (3) ternary system at 298.15 K.** Journal of Molecular Liquids, 124(1–3), 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2005.08.002>

SALEH, M. A. et al. Density and viscosity of 1-alkanols. **Physics and Chemistry of Liquids**, v. 42, n. 6, p. 615–623, dez. 2004.

SALTARIN, M. J. **Produção de biodiesel em laboratório a partir de óleo e gordura residual pela rota etílica com hidróxido de sódio.** 2013. 152 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2013.

SANDLER, S. I. **Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics**. 4^a Ed. EUA: John Wiley & Sons Inc., 2006. Cap. 11, p. 593-621.

SANTOS, J. S. et al. **Liquid-Liquid Equilibrium for Ternary Systems Containing Water, Oleic Acid, and Alcohols at 313.15 K. Effect of Alcohol Chain Length**. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 60, n.7, p. 2050–2056, 2015.

SANTOS, J. S. et al. **Liquid-Liquid Equilibrium for Ternary Systems Containing Water, Oleic Acid, and Alcohols at 313.15 K. Effect of Alcohol Chain Length**. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 60, n.7, p. 2050–2056, 2015.

SATHEESH, B. et al. **Interpretation of hydrogen bonding formation through thermodynamic, spectroscopic and DFT studies between isoamyl alcohol and benzyl alcohol at T = (293.15 to 318.15) K**. Journal of Molecular Liquids, v. 317, 1 nov. 2020.

SAWADA, M.M.; VENÂNCIO, L. L.; TODA, T. A.; RODRIGUES, C. E. C. **Effects of different alcoholic extraction conditions on soybean oil yield, fatty acid composition and protein solubility of defatted meal**. Food Research International, v. 62, p. 662-670, 2014.

SHAN, Z., ASFOUR, A.-F. A. (1998). **Viscosities and densities of eight binary 1-alkanol systems at 308.15 and 313.15 K**. Fluid Phase Equilibria, Vol. 143, 253-262.

SILVA FILHO, S. C. S. **Aproveitamento dos óleos de fritura do município de São Paulo para obtenção de biodiesel**. 2014. 134f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C. e ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7^a ed. Editora LTC, Rio de Janeiro – RJ, Brasil, 2011.

SOYSTATS. **The American Soybean Association: A Reference Guide to Important Soybean Facts & Figures**. 2020.

STEFANIS, E.; CONSTANTINOU, L. e PANAYIOTOU, C. **A group-contribution method for predicting pure component properties of biochemical and safety interest**. Industrial & engineering chemistry research. Vol. 43 (19), P. 6253-6261, 2004.

STEFANIS, E.; PANAYIOTOU, C. **Prediction of Hansen Solubility Parameters with a New Group- Contribution Method**. Int. J. Thermophys, v. 29, p. 568-585, 2008.

STEFANIS, E.; PANAYIOTOU, C. **A new expanded solubility parameter approach**. International journal of pharmaceutics. Vol. 426(1), p. 29-43, 2012.

TEBAS, S. DE O. G. et al. **Mild conditions in the transesterification reaction of babassu oil and purified fusel oil**. Chemical Engineering Communications, v. 20, n. 3, p. 1–9, 2020.

TODA, T. A., VISIOLI, P. de C. F., de OLIVEIRA, A. L., RODRIGUES, C. E. C. **Conventional and pressurized ethanolic extraction of oil from spend coffee grounds: Kinetics study and evaluation of lipid and defatted solid fractions**. Journal of Supercritical Fluids. 177, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105332>.

TU, C. H., KU, H. C., WANG, W. F., CHOU, Y. T. (2001). **Volumetric and viscometric properties of methanol, ethanol, propan-2-ol, and 2-methylpropan-2-ol with a synthetic C6+ mixture from 298.15 K to 318.15 K.** Journal of Chemical and Engineering Data, 46(2), 317–321. <https://doi.org/10.1021/je0002888>

UNICA – União da Indústria de Cana-de-Açúcar. **Atualização da safra 2020/21 – 1ª quinzena de março.** Disponível em: < [Unica] Atualização da safra 2020/21 – 1ª quinzena de março | novaCana.com>. Acesso em: 25 de março de 2021.

USDA. United States **Department of Agriculture. Oilseeds: World Markets and Trade. Global Soybean Trade Slows on Weaker Chine Demand.** July 2021.

VAN KREVLIN, D.W. **Properties of Polymers – Their Correlation with Chemical Structure: Their Numerical estimation and Prediction from Additive Group Contributions.** Amsterdam: Elsevier Science B. V., 1990

WAKELYN, P. J.; WAN, P. J. **Solvent extraction to obtain edible oil products.** In: AKOH, C. C. (Ed.) Handbook of functional lipids. Boca Raton: CRC Press, 2006.

WAN NORMAZLAN, W. M. D. et al. **Composition and temperature dependence of density, surface tension, and viscosity of EMIM DEP/MMIM DMP + water + 1-propanol/2-propanol ternary mixtures and their mathematical representation using the Jouyban-Acree model.** Journal of Chemical and Engineering Data, v. 59, n. 8, p. 2337–2348, 14 ago. 2014.

WENG, W. L. **Densities and viscosities for binary mixtures of butylamine with aliphatic alcohols.** Journal of Chemical and Engineering Data, v. 45, n. 4, p. 606–609, jul. 2000.

ZOREL, J. A. **Avaliação da fermentação de glicerol por enterobacter sp. Para a produção de hidrogênio e etanol.** 2019. 156f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, 2019

Anexo A

Tabela A1. Contribuição de grupos de primeira ordem para os parâmetros de solubilidade de dispersão (δ_D), polar (δ_P) e de ligações de hidrogênio (δ_H).

Grupos de primeira ordem	δ_D	δ_P	δ_H	Exemplos
-CH ₃	-0,9714	-1,6448	-0,7813	Propano
-CH ₂ -	-0,0269	-0,3045	-0,4119	Butano
-CH<	0,6450	0,6491	-0,2018	Isobutano
>C<	1,2686	2,0838	0,0866	Neopentano
CH ₂ =CH-	-1,0585	-2,0035	-1,2985	Propileno
-CH=CH-	0,0048	-0,2984	-0,0400	Cis-But-2-eno
CH ₂ =C<	-0,4829	-0,7794	-0,8260	Isobuteno
-CH=C<	0,5372	-0,9024	-1,8872	2-Metilbut-2-eno
>C=C<	0,3592	1,0526	-15,4659	2,3-Dimetilbut-2-eno
CH ₂ =C=CH-	-1,6518	***	-0,9980	But-1,2-dieno
CH≡C-	0,2320	-1,3294	1,0736	Propino
C≡C	-0,2028	-0,7598	-1,1083	But-2-ino
ACH	0,1105	-0,5303	-0,4305	Benzeno
AC	0,8446	0,6187	0,0084	Naftaleno
ACCH ₃	0,2174	-0,5705	-1,1473	Tolueno
ACCH ₂ -	0,6933	0,6517	-0,1375	m-Etiltolueno
CH ₃ CO	-0,3551	2,3192	-1,3078	Metil etil cetona
CH ₂ CO	0,6527	3,7328	-0,5344	Ciclopentanona
CHO (aldeído)	-0,4030	3,4734	0,1687	Butanal
COOH	-0,2910	0,9042	3,7391	Ácido vinílico
CH ₃ COO	-0,5401	-0,3970	1,5826	Acetato de etila
CH ₂ COO	0,2913	3,6462	1,2523	Propionato de metila
HCOO	***	1,9308	2,1202	n-Metanoato de propila
COO	0,2039	3,4637	1,1389	Acrilato de etila
OH	-0,3462	1,1404	7,1908	Isopropanol
ACOH	0,5288	1,1010	6,9580	Fenol
CH ₃ O	-0,5828	0,1764	0,1460	Metil etil éter
CH ₂ O	0,0310	0,8826	-0,1528	Etil vinil éter
CHO (éteres)	0,8833	1,6853	0,4470	Diisopropilamina

Tabela A1. Continuação

Grupos de primeira ordem	δ_D	δ_P	δ_H	Exemplos
C2H5O2	-0,1249	3,6422	8,3579	2-Metoxietanol
CH2O (cíclico)	0,2753	0,1994	-0,1610	1,4-Dioxano
CH2NH2	-0,5828	1,4084	2,5920	1-Aminopropan-2-ol
CHNH2	0,0112	-1,1989	0,3818	Isopropilamina
CH3NH	***	0,6777	5,6646	n-Metilnilina
CH2NH	0,8116	0,9412	1,3400	di-n-Propilamina
CH3N	0,8769	1,2046	1,6062	Trimetilamina
CH2N	1,4681	2,8345	1,2505	Trietilamina
ACNH2	1,6987	1,6761	4,5274	Anilina
CONH2	-0,0689	6,0694	5,2280	2-Metilacrilamina
CON(CH3)2	0,4482	5,7899	3,0020	n,n-Dimetilacetamida
CH2SH	1,2797	-0,8223	4,4646	n-Butil mercapitano
CH3S	***	0,4944	-1,4861	Metil etil sulfido
CH2S	1,0595	0,7530	-0,2287	Sulfeto de etila
I	0,7797	0,6777	0,2646	Iodeto isopropílico
Br	0,5717	0,6997	-1,0722	2-Bromopropano
CH2Cl	0,2623	0,5970	-0,5364	Cloreto de n-butila
CHCl	0,4462	2,8060	-1,4125	Cloreto de isopropila
CCl	2,7576	2,0406	0,1101	Cloreto de t-butila
CHCl2	1,1797	1,8361	-3,2861	1,1-Dicloropropano
CCl2	0,3653	0,1696	-1,4334	Pentaclorociclopropano
CCl3	***	1,2777	-2,6354	Fenilclorofórmio
ACCl	0,8475	-0,0339	-0,7840	m-Diclorobenzeno
ACF	0,1170	0,1856	-0,7182	Fluorobenzeno
Cl-(C=C)	0,2289	2,3444	3,8893	2,3-Dicloropropeno
CF3	-0,2293	-1,9735	-1,4665	Perafluorohexano
CH2NO2	***	6,8944	-1,2861	1-Nitropropano
CHNO2	***	8,0347	-2,3167	2-Nitropropano
ACNO2	1,4195	4,4838	-0,7167	Nitrobenzeno
CH2CN	-0,3392	6,5341	-0,8892	n-Butironitrilo
CF2	-0,9729	***	***	Perfluometilciclohexano
CF	0,1707	***	***	Perfluometilciclohexano
F (exceto nos casos acima)	-0,7069	***	***	2-Fluoropropano
CH2=C=C<	-0,2804	***	-1,9167	3-Metilbuta-1,2-dieno

Tabela A1. Continuação

Grupos de primeira ordem	δ_D	δ_P	δ_H	Exemplos
O (exceto nos casos acima)	0,0472	3,3432	0,0256	Divinil éter
Cl (exceto nos casos acima)	0,2256	1,8711	-0,3295	Hexaclorociclopentadieno
>C=N-	-0,3074	-0,0012	-5,3956	2,4,6-Trimetilpiridina
-CH=N-	0,9672	1,9728	0,7668	Isoquilonina
NH (exceto nos casos acima)	***	0,0103	2,2086	Bibenzopirrol
Grupos de primeira ordem	δ_D	δ_P	δ_H	Exemplos
CN (exceto nos casos acima)	0,0861	6,5331	-0,684 9	cis-Crotonitrila
O=C=N-	-0,1306	1,6102	4,0461	Isocianato de n-Butila
SH (exceto nos casos acima)	1,0427	1,9813	4,8181	2=Mercaptobenzotiazol
S (exceto nos casos acima)	1,4899	9,2072	-0,625 0	Tiofeno
SO ₂	1,5502	11,1758	0,1055	Sulfanona Butadieno
>C=S	0,7747	0,0683	3,4080	n-Metiltiopirrolidona
>C=O (exceto nos casos acima)	-0,4343	0,7905	1,8147	Antraquinona
N (exceto nos casos acima)	1,5438	2,5780	1,1189	Trifelinamina

*** Não disponíveis. **Fonte:** Stefanis e Panayiotou (2008).

Tabela A2. Contribuição de grupos de segunda ordem para os parâmetros de solubilidade de dispersão (δ_D), polar (δ_P) e de ligação de hidrogênio (δ_H).

Grupos de segunda ordem	δ_D	δ_P	δ_H	Exemplos
(CH ₃) ₂ -CH-	0,0460	0,0019	0,3149	Isobutano
(CH ₃) ₃ -C-	-0,0738	1,1881	-0,2966	Neopentano
Anel de 5 carbonos	-0,6681	-2,3430	-0,3079	Ciclopentano
Anel de 6 carbonos	-0,3874	-3,6432	***	Ciclohexano
-C=C-C=C-	-0,1355	-3,5085	-1,0795	Buta-1,3-dieno
CH ₃ -C=	-0,0785	0,3316	0,3875	Isobuteno
-CH ₂ -C=	-0,3236	-2,3179	-0,5836	But-1-eno
>C{H ou C}-C=	-0,2798	***	-1,1164	3-Metilbut-1-eno
Sequência em cíclico	-0,1945	***	***	Etilciclohexano
CH ₃ (CO)CH ₂ -	-0,0451	-0,3383	-0,4083	Metil etil cetona
<i>C</i> _{cíclico} =O	-0,2981	0,4497	-0,4794	Ciclopentanona
ACCOOH	-0,2293	-0,6349	-0,9030	Ácido benzóico
>C{H ou C}-COOH	***	-0,2187	1,1460	Ácido isobutírico
CH ₃ (CO)OC{H ou C}<	-0,5220	-0,0652	0,3085	Acetato de isopropila
(CO)C{H ₂ }COO	***	-2,3792	0,8412	Acetoacetato de etila
(CO)O(CO)	-0,2707	-1,0562	1,6335	Anidrito acético
ACHO	0,3772	-1,8110	-1,0096	Benzaldeido
>CHOH	0,1123	0,2564	-0,1928	Propan-2-ol
>CN{H ou C} (cíclico)	0,2218	-2,2018	-0,0452	Ciclopentimina
-S-(cíclico)	0,4892	0,3040	0,2297	Tetrahidrotiofeno
ACBr	0,1234	-0,4495	0,3397	Bromobenzeno
(C=C)-Br	-0,4059	-0,0024	-1,1304	2-Bromopropeno
Anel de 3 carbonos	0,0200	1,8288	-0,8073	Ciclopropano
ACCOO	-0,1847	0,4059	-0,1921	Benzoato de metila
AC(ACH _m) ₂ AC(ACH _n) ₂	-0,3751	-1,2980	0,6844	Naftaleno
<i>O</i> _{cíclico} - <i>C</i> _{cíclico} =O	0,2468	2,7501	0,1220	Diceteno
AC-O-AC	-0,5646	-3,4329	2,0830	Difenileter
<i>C</i> _{cíclico} <i>H</i> _m = <i>N</i> _{cíclico}	0,7002	0,0691	-2,7661	2,6-Difenilpiridina
<i>C</i> _{cíclico} <i>H</i> _n = <i>C</i> _{cíclico} <i>H</i> _p				
<i>N</i> _{cíclico} <i>H</i> _m - <i>C</i> _{cíclico} =O	0,2956	2,8958	1,3125	2-Pirrolidona
-O-CH _m -O-CH _n -	0,0839	0,3451	0,3767	Metilal
C(=O)-C-C(=O)	-0,4862	-0,4888	1,2482	Pentano-2,4-diano

*** Não disponíveis. **Fonte:** Stefanis e Panayiotou (2008).

Tabela A3. Contribuição de grupos de primeira ordem para os parâmetros de solubilidade de dispersão (δ_D), polar (δ_P) e de ligação de hidrogênio (δ_H).

Grupos de primeira ordem	δ_D	δ_P	δ_H	Exemplos
-CH ₃	-123,01	-1,6444	-0,7458	Propano
-CH ₂ -	1,82	-0,3141	-0,3877	Butano
-CH<	82,94	0,6051	-0,2064	Isobutano
>C<	182,13	2,0249	-0,0113	Neopentano
CH ₂ =CH-	-126,15	-2,0170	-1,1783	Propileno
-CH=CH-	28,65	-0,5037	-0,1253	Cis-But-2-eno
CH ₂ =C<	-31,62	-0,9052	-0,7191	Isobuteno
-CH=C<	62,48	-1,1018	-1,7171	2-Metilbut-2-eno
>C=C<	50,10	0,9957	-1,9773	2,3-Dimetilbut-2-eno
CH ₂ =C=CH-	-161,71	***	-0,7545	But-1,2-dieno
CH≡C-	45,86	-1,5147	1,2582	Propino
C≡C	9,56	-0,9552	-1,0176	But-2-ino
ACH	29,87	-0,5771	-0,3554	Benzeno
AC	98,84	0,7661	-0,1553	Naftaleno
ACCH ₃	27,67	-0,6212	-1,1409	Tolueno
ACCH ₂ -	89,07	0,8019	-0,2298	m-Etiltolueno
CH ₃ CO	-29,41	2,1567	-1,1683	Metil etil cetona
CH ₂ CO	114,74	3,6103	-0,3929	Ciclopentanona
CHO (aldeído)	-31,35	3,3159	0,2062	Butanal
COOH	-38,16	0,7153	3,8422	Ácido vinílico
CH ₃ COO	-53,86	-0,6075	1,7051	Acetato de etila
CH ₂ COO	89,11	3,4942	1,3893	Propionato de metila
HCOO	***	1,7056	2,3049	n-Metanoato de propila
COO	27,57	3,3401	1,1999	Acrilato de etila
OH	-29,97	1,0587	7,3609	Isopropanol
ACOH	58,52	1,0520	6,9757	Fenol
CH ₃ O	-68,07	0,0089	0,2676	Metil etil éter
CH ₂ O	13,40	0,8132	-0,1196	Etil vinil éter
CHO (éteres)	111,46	1,6001	0,4873	Diisopropilamina
C ₂ H ₅ O ₂	15,51	3,3880	8,5893	2-Metoxietanol
CH ₂ O (cíclico)	49,32	0,1227	0,1763	1,4-Dioxano
CH ₂ NH ₂	-49,96	-0,3449	2,7280	1-Aminopropan-2-ol
CHNH ₂	18,53	-1,4337	0,5647	Isopropilamina

Tabela A3. Continuação

Grupos de primeira ordem	δ_D	δ_P	δ_H	Exemplos
CH ₃ NH	***	0,5060	5,7321	n-Metilaniлина
CH ₂ NH	96,18	0,2616	1,4053	di-n-Propilamina
CH ₃ N	170,59	1,0575	1,8500	Trimetilamina
CH ₂ N	152,54	2,6766	1,5557	Trietilamina
ACNH ₂	253,66	1,6493	4,4945	Anilina
CONH ₂	-1,22	5,9361	5,3646	2-Metilacrilamina
CON(CH ₃) ₂	95,97	5,5309	3,2455	n,n-Dimetilacetamida
CH ₂ SH	214,84	-0,9940	4,5321	n-Butil mercapitano
CH ₃ S	***	0,2451	-1,2669	Metil etil sulfido
CH ₂ S	168,57	0,5730	-0,0838	Sulfeto de etila
I	197,67	0,1060	0,3321	Iodeto isopropílico
Br	109,79	0,5207	-0,9087	2-Bromopropano
CH ₂ Cl	47,17	0,5013	-0,4498	Cloreto de n-butila
CHCl	73,01	2,6796	-1,3563	Cloreto de isopropila
CCl	385,39	1,8196	0,1473	Cloreto de t-butila
CHCl ₂	197,67	1,6255	-3,0669	1,1-Dicloropropano
CCl ₂	72,60	0,1035	-1,3220	Pentaclorociclopropano
CCl ₃	***	1,1060	-2,5679	Fenilclorofórmio
ACCl	141,54	-0,0941	-0,7512	m-Diclorobenzeno
ACF	27,74	0,1293	-0,6613	Fluorobenzeno
Cl-(C=C)	45,32	2,2673	-0,5258	2,3-Dicloropropeno
CF ₃	-13,79	-2,1381	-1,2997	Perfluorohexano
CH ₂ NO ₂	***	6,6451	-1,0669	1-Nitropropano
CHNO ₂	***	7,7753	-2,1087	2-Nitropropano
ACNO ₂	219,22	4,4640	-0,7302	Nitrobenzeno
CH ₂ CN	-29,09	6,3586	-0,7297	n-Butironitrilo
CF ₂	-103,83	***	***	Perfluometilciclohexano
CF	20,32	***	***	Perfluometilciclohexano
F (exceto nos casos acima)	-80,11	***	***	2-Fluoropropano
CH ₂ =C=C<	-6,64	***	-1,7087	3-Metilbuta-1,2-dieno
O (exceto nos casos acima)	18,09	3,5248	0,0883	Divinil éter
Cl (exceto nos casos acima)	76,35	1,7491	-0,2917	Hexaclorociclopentadieno
>C=N-	-10,55	-0,1692	-5,3820	2,4,6-Trimetilpiridina
-CH=N-	186,40	2,7015	0,5507	Isoquilonina

A3. Continuação

Grupos de primeira ordem	δ_D	δ_P	δ_H	Exemplos
NH (exceto nos casos acima)	***	-0,0746	2,0646	Bibenzopirrol
CN (exceto nos casos acima)	49,36	6,3705	-0,5239	cis-Crotonitrila
O=C=N-	15,22	1,4695	4,1129	Isocianato de n-Butila
SH (exceto nos casos acima)	190,87	1,8229	4,9279	2=Mercaptobenzotiazol
S (exceto nos casos acima)	201,91	8,5982	-0,4013	Tiofeno
SO ₂	182,83	11,0254	-0,3602	Sulfanona Butadieno
>C=S	-0,46	0,5216	3,0519	n-Metiltiopirrolidona
>C=O (exceto nos casos acima)	-127,16	0,7691	1,7033	Antraquinona
N (exceto nos casos acima)	267,06	2,2212	1,3655	Trifelinamina

*** Não disponíveis. **Fonte:** Stefanis e Panayiotou (2012).

Tabela A4. Contribuição de grupos de segunda ordem para os parâmetros de solubilidade de dispersão (δ_D), polar (δ_P) e de ligação de hidrogênio (δ_H).

Grupos de segunda ordem	δ_D	δ_P	δ_H	Exemplos
(CH ₃) ₂ -CH-	7,63	0,0365	0,3019	Isobutano
(CH ₃) ₃ -C-	-0,03	1,1593	-0,1924	Neopentano
Anel de 5 carbonos	-81,93	-2,3673	0,2586	Ciclopentano
Anel de 6 carbonos	-26,15	-3,6661	***	Ciclohexano
-C=C-C-	-5,69	-3,3100	-1,2207	Buta-1,3-dieno
CH ₃ -C=	-4,45	0,3461	0,4418	Isobuteno
-CH ₂ -C=	-29,67	-2,3189	-0,5613	But-1-eno
>C{H ou C}-C=	-5,38	***	-1,0241	3-Metilbut-1-eno
Sequência em cíclico	-54,05	***	***	Etilciclohexano
CH ₃ (CO)CH ₂ -	3,57	-0,4108	-0,3628	Metil etil cetona
<i>Ccíclico</i> =O	-46,57	0,1972	-0,4496	Ciclopentanona
ACCOOH	-37,57	-0,6284	-0,8552	Ácido benzóico
>C{H ou C}-COOH	***	-0,2450	1,2554	Ácido isobutírico
CH ₃ (CO)OC{H ou C}<	-40,56	-0,0652	0,3864	Acetato de isopropila
(CO)C{H ₂ }COO	***	-2,3792	0,8412	Acetoacetato de etila
(CO)O(CO)	-92,46	-0,9818	1,5759	Anidrito acético
ACHO	46,84	-1,8120	-0,9192	Benzaldeído
>CHOH	16,54	0,2366	-0,2453	Propan-2-ol
>CN{H ou C} (cíclico)	53,29	-1,6876	-0,0132	Ciclopentimina
-S-(cíclico)	91,57	0,2513	0,2663	Tetrahidrotiofeno
ACBr	33,35	-0,4478	0,3149	Bromobenzeno
(C=C)-Br	85,85	-0,0686	-1,1154	2-Bromopropeno
Anel de 3 carbonos	15,35	1,7962	-0,7224	Ciclopropano
ACCOO	-38,39	0,3670	-0,2340	Benzoato de metila
AC(ACH _m) ₂ AC(ACH _n) ₂	-33,14	-1,4784	0,7468	Naftaleno
<i>Ocíclico</i> - <i>Ccíclico</i> =O	13,89	2,7261	0,2185	Diceteno

A4. Continuação

Grupos de segunda ordem	δ_D	δ_P	δ_H	Exemplos
AC-O-AC	-136,10	3,4995	-1,8763	Difenileter
<i>CcíclicoHm=Ncíclico-</i>	53,11	-0,5075	-2,1004	2,6-Difenilpiridina
<i>CcíclicoHn=CcíclicoHP</i>				
<i>NcíclicoHm-Ccíclico=O</i>	93,54	2,0813	1,2226	2-Pirrolidona
-O-CHm-O-CHn-	31,52	0,3293	0,2527	Metilal
C(=O)-C-C(=O)	-61,38	-0,4126	1,2240	Pentano-2,4-diano

*** Não disponíveis. **Fonte:** Stefanis e Panayiotou (2012).